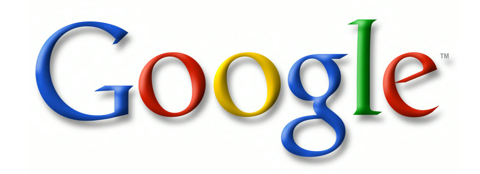


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

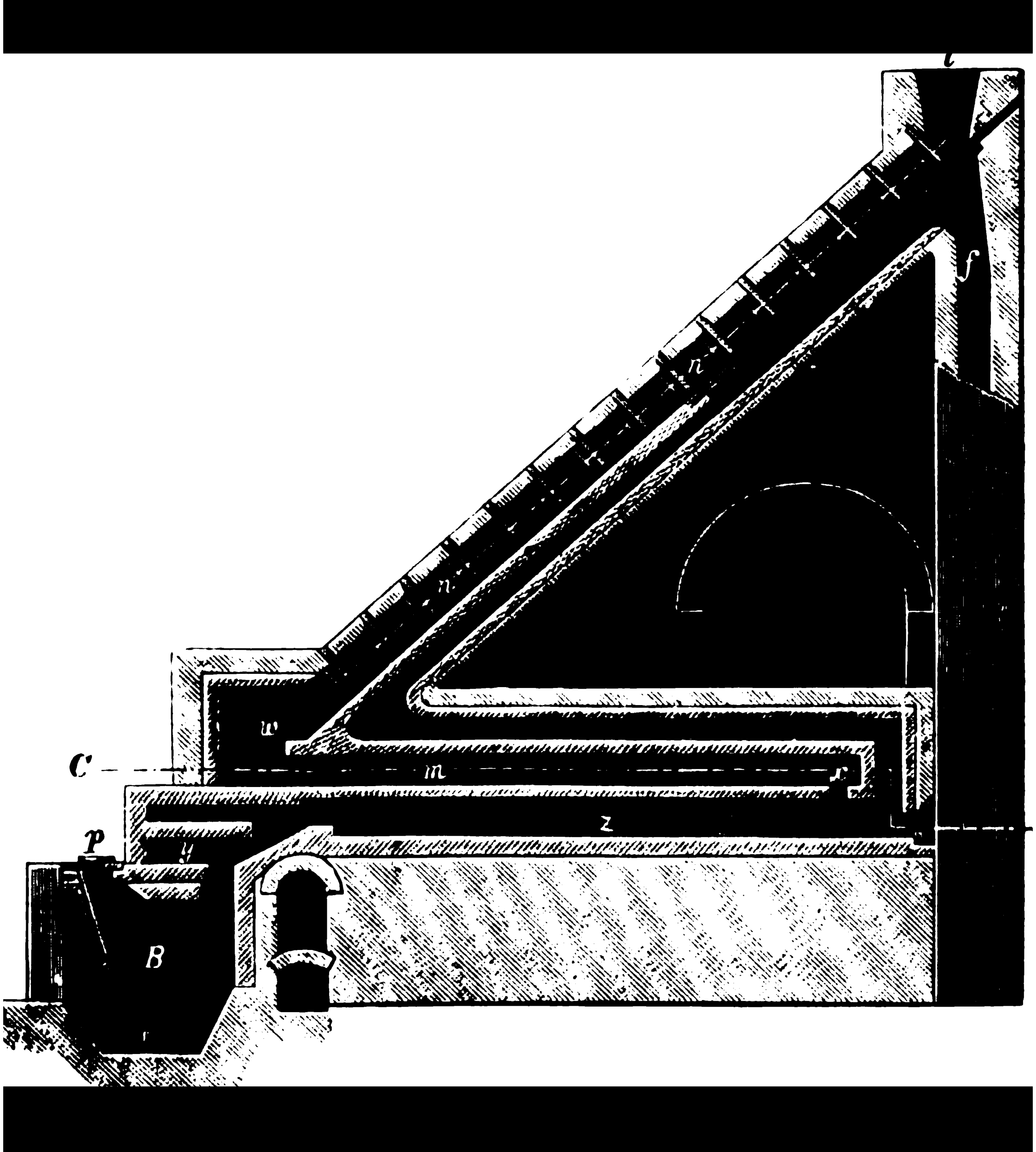
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Handbuch der Metallhüttenkunde

Carl Schnabel

Digitized by Google

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May, 1897.
Accessions No. 66099 Class No.

Digitized by Google


Digitized by Google

Digitized by Google

Handbuch

der

Metallhüttenkunde.

Von

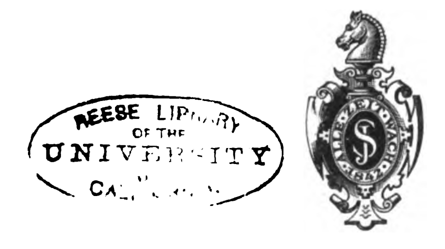
Dr. Carl Schnabel,

Königl. Preuss. Oberbergrath, Professor der Hüttenkunde und Chemischen Technologie
an der Königlichen Berg-Akademie zu Clausthal.

Zweiter Band.

Zink — Cadmium — Quecksilber — Wismuth — Zinn — Antimon — Arsen — Nickel — Kobalt — Platin — Aluminium.

Mit 362 Abbildungen im Text.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1896.

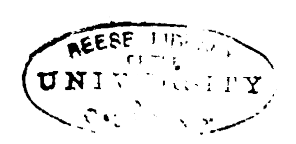
Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

66099

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

Digitized by Google


UNIVERSITY

Vorwort.

Der vorliegende zweite Band der Metallhüttenkunde umfasst die Metallurgie des Zinks, Cadmiums, Quecksilbers, Wismuths, Zinns, Antimons, Arsens, Nickels, Kobalts, Platins und Aluminiums.

Das Buch ist nach den nämlichen Grundsätzen verfasst worden wie der erste Band der Metallhüttenkunde.

Dem Bestreben des Verfassers, die metallurgischen Verfahren in ihrer technischen Ausführung bis in das Einzelne darzulegen und mit Zahlen-Angaben zu belegen, sind in manchen Fällen durch die gewiss nicht unberechtigte Geheimhaltung der betreffenden Prozesse sowie in Folge fehlender oder ungenauer Angaben in der metallurgischen Litteratur nicht zu überwindende Hindernisse erwachsen. Die hierdurch entstandenen Lücken wolle der geneigte Leser freundlichst entschuldigen.

Den Werksverwaltungen, welche den Verfasser bei Herausgabe des Buches unterstützt haben, ganz besonders der k. k. Verwaltung der Quecksilberwerke zu Idria und den Verwaltungen der deutschen Zinkhütten, erlaubt er sich an dieser Stelle seinen wärmsten Dank auszudrücken.

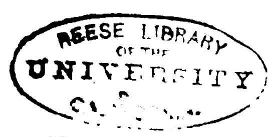
Die ebenso wohlwollende wie nachsichtige Aufnahme, welche dem ersten Bande der Metallhüttenkunde nicht nur in Deutschland, sondern auch im Auslande zu Theil geworden ist — eine Ausgabe desselben in französischer Sprache ist bereits im vorigen Jahre erschienen (bei Baudry & Cie. in Paris), eine Ausgabe in englischer Sprache erscheint in diesem Jahre (bei Macmillan & Co. in London) — lässt den Verfasser den Wunsch auszudrücken wagen, dass auch der vorliegende zweite Band mit Nachsicht aufgenommen werden und dass derselbe dem Studirenden sowohl wie dem praktischen Hüttenmanne von einigem Nutzen sein möge.

Clausthal, im Mai 1896.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Digitized by Google



Inhalt.

Zink.

Seite

Physikalische Eigenschaften 1
Chemische Eigenschaften 4
Die für die Gewinnung des Zinks wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles 6
Zinkoxyd 6
Schwefelzink 9
Zinksilicat 12
Zinkcarbonat 12
Zinksulfat 12
Chlorzink 13
Legirungen des Zinks 13
Zinkerze 14
Zinkhaltige Hüttenerzeugnisse 16
Die Gewinnung des Zinks 16
Die Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege 18
Die Gewinnung des Zinks aus Erzen 18
Vorbereitung der Erze für den Reductionsprozess 21
Das Brennen oder Calciniren des Galmeis 22
Das Brennen in Haufen und Stadeln 23; in Schachtöfen 23; in Schachtflammöfen 25; das Brennen in Heerdflammöfen 26; in feststehenden Flammöfen mit Handbetrieb 27; mit Maschinenbetrieb 31; in Flammöfen mit beweglichem Heerd 31; mit beweglicher Arbeitskammer 31; in durch die Abhitze der Zink-Reductionsöfen geheizten Heerdflammöfen 32.
Die Röstung der Zinkblende 34
Vorgänge bei der Röstung 35; Ausführung der Röstung 40; Röstung in Haufen und Stadeln 41; Röstung in Schachtöfen 41; Röstung in Flammöfen 44; Röstung in feststehenden Flammöfen 44; in Fortschaufelungsöfen 45; in feststehenden Flammöfen mit Maschinenbetrieb 50; Ofen von Ross und Welter 51; von Pearce 53; von Brown 53; Röstung in Flammöfen mit beweglichem Heerd 56; Röstung in Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer 57; die Unschädlichmachung der bei der Flammofenröstung entbundenen Säuren des Schwefels 58; Röstung in vereinigten Flamm- und Gefässöfen 65; Röstung in Gefässöfen 69; in feststehenden Gefässöfen mit Handbetrieb 69; Ofen von Liebig und Eichhorn 69; von Grillo 72; von Hasenclever 73; in feststehenden Gefässöfen mit Maschinenbetrieb 77; von Haas 77; von Hegler und Matthiessen 79; in Oefen mit beweglicher Arbeitskammer 80; Verwendung der Gefässofen-Röstgase 81; Herstellung von Schwefelsäure-Anhydrid 81; von flüssiger Schwefliger Säure 82; von Schwefel 88; von Kupferlösungen 89.

Seite

Der Reductionsprozess oder die Verarbeitung der gebrannten bezw. gerösteten Erze auf Zink 90
Chemische Vorgänge beim Reductionsprozess 91; Herstellung der Beschickung 94; Gefässe für den Reductionsprozess 97; Röhren 102; Muffeln 103; Tiegel 106; stehende Röhren 109; allgemeine Beurtheilung des Reductionsprozesses 110; Vergleichung der Destillirverfahren in Röhren und Muffeln 111.

Die belgische Art der Zinkgewinnung 114
Die Röhren 114; die Vorlagen 119; die Destilliröfen 120; mit Rostfeuerung 121; einräumige Oefen 122; zweiräumige Oefen 127; Oefen mit vereinigter Rost- und Gasfeuerung 128; Ofen von Hauzeur 128; Oefen mit Gasfeuerung 129; ohne Wärmespeicher 130; mit Wärmespeicher 133; Herstellung der Beschickung 134; Betrieb beim Destilliren 135; Beispiele für die Zinkgewinnung in Röhren 136.

Die schlesische Art der Zinkgewinnung 140
Die Muffeln 140; die Temperöfen für die Muffeln 143; die Vorlagen 143; die Ballons 150; die Destilliröfen 154; die alten schlesischen Oefen 154; die belgisch-schlesischen Oefen 156; mit Rostfeuerung 157; mit Gasfeuerung 160; ohne Wärmespeicher 161; mit Wärmespeicher 166; Herstellung der Beschickung 170; Betrieb beim Destilliren 171; Beispiele der Zinkgewinnung in Muffeln 173.

Die Zinkverluste bei der Verarbeitung der Zinkerze in Röhren und Muffeln 180

Die Gewinnung des Zinks aus Hütten-Erzeugnissen 183

Das Raffiniren des Zinks 187

Versuche und Vorschläge zur Verbesserung der Zinkgewinnung auf trockenem Wege 195
Die Gewinnung des Zinks in Schachtöfen 195; die Gewinnung des Zinks in Flammöfen 202; Vorschläge zur Verbesserung der Condensation der Zinkdämpfe 203; Vorschläge zur Verbesserung des Materials und der Gestalt der Gefässe 205.

Die Gewinnung des Zinks auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege 207

Die Gewinnung des Zinks auf elektrometallurgischem Wege . 209

Die elektrolytische Gewinnung des Zinks auf nassem Wege 209
Die Bildung des schwammförmigen Zinks 210.

Die Gewinnung des Zinks aus Erzen 219
Aus eigentlichen Zinkerzen 221; aus Erzen, welche das Zink als Nebenbestandtheil enthalten 230.

Gewinnung des Zinks aus Legirungen 232

Vorschläge zur elektrolytischen Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege 235

Verarbeitung von zinkhaltigen Erzen auf verkäufliche Verbindungen des Zinks 237

Gewinnung von Zinkweiss 238

Gewinnung von Gemengen von Zinkoxyd, Bleisulfat und Bleioxyd . . . 247

Gewinnung von Zinkvitriol 249

Cadmium.

Physikalische Eigenschaften 252

Die für die Gewinnung des Cadmiums wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles 253

Das Material für die Herstellung des Cadmiums 254

Die Gewinnung des Cadmiums 254

Die Gewinnung auf trockenem Wege 254

Die Gewinnung auf nassem Wege 258

Die Gewinnung auf elektrometallurgischem Wege 260

Digitized by Google

Quecksilber.

Seite

Physikalische Eigenschaften 262
Die für die Gewinnung des Quecksilbers wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles 263
Die Quecksilberze 266
Quecksilberhaltige Hüttenerzeugnisse 271
Die Gewinnung des Quecksilbers 272
Die Gewinnung des Quecksilbers aus Erzen 272
Die Gewinnung des Quecksilbers auf trockenem Wege 272
Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers an der Luft 274
Die Condensationsvorrichtungen 278
Die Quecksilbergewinnung in Flammöfen 280
In Schachtflammöfen 280; mit intermittirendem Betriebe 280; mit Innenfeuerung 281; der Bustamente- oder Aludelofen 281; der Idrianer Ofen 286; mit Aussenfeuerung 289; in Schachtflammöfen mit continuirlichem Betriebe 291; für Stückerze 292; der Ofen von Exeli 292; der Ofen von Langer 299; der Knox-Ofen 302; für Erzklein 306; die Oefen von Hüttner und Scott 306; der Granzita-Ofen 306; der Tierras-Ofen 315; der Livermore-Ofen 316; der Idrianer Schüttofen 319; die Quecksilbergewinnung in Heerdflammöfen 323; der Alberti-Ofen 323; der gepanzerte Fortschaufelungsofen 324.
Die Quecksilbergewinnung in Schachtöfen 328
Der Hähner-Ofen 328; der Novak-Ofen 331.
Die Quecksilbergewinnung in Gefässöfen 334
Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers mit Kalk oder Eisen bei Luftabschluss 336
Die Erzeugnisse der Quecksilbergewinnung 343
Die Stupp 343
Verarbeitung der Stupp auf Quecksilber 346
Die sauren Wasser aus den Condensationsvorrichtungen 350
Die Destillationsrückstände 350
Gesammt-Anlage einer Quecksilberhütte 351
Die Gewinnung des Quecksilbers aus Quecksilber-Fahlerz . . 356
Die Gewinnung des Quecksilbers aus Hüttenerzeugnissen . . 356
Die Gewinnung des Quecksilbers auf nassem Wege 357
Die Gewinnung des Quecksilbers auf elektrometallurgischem Wege 357
Die Herstellung von künstlichem Zinnober 358

Wismuth.

Physikalische Eigenschaften 361
Die für die Gewinnung des Wismuths wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles 362
Die Wismutherze 366
Wismuthhaltige Hüttenerzeugnisse 367
Die Gewinnung des Wismuths 367
Die Gewinnung des Wismuths auf trockenem Wege 368
Die Gewinnung aus Erzen 369
Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen, welche dasselbe im gediegenen Zustande enthalten 369
Durch Saigern 369; durch vollständige Schmelzprozesse 372.
Die Gewinnung des Wismuths aus Wismuthglanz 373
Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen, welche dasselbe im oxydischen oder gesäuerten Zustande enthalten 375

Digitized by Google

Seite

Die Gewinnung des Wismuths auf trockenem Wege aus Hüttenerzeugnissen . . . 375
Aus Steinen 375; aus Legirungen 376.
Die Gewinnung des Wismuths unter Zuhülfenahme des nassen Weges . . . 377
Aus Erzen 377; aus Hüttenerzeugnissen 378.
Gewinnung des Wismuths auf elektrometallurgischem Wege . 381
Raffiniren des Wismuths . . . 384
Auf trockenem Wege 385; auf nassem Wege 388.

Zinn.

Physikalische Eigenschaften . . . 390
Die für die Gewinnung des Zinns wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles . . . 392
Zinnoxydul . . . 392
Zinnsäure-Anhydrid . . . 393
Zinnsäure . . . 393
Zinnchlorür . . . 393
Zinnchlorid . . . 393
Zinnsulfat . . . 393
Zinnnitrat . . . 393
Zinnsulfür . . . 393
Zinnsulfid . . . 394
Zinn-Legirungen . . . 394
Zinnerze . . . 394
Die Gewinnung des Zinns . . . 396
Die Gewinnung des Zinns auf trockenem Wege . . . 396
Die Gewinnung des Zinns aus Zinnstein . . . 396
Die Befreiung des Zinnsteins von schädlichen Gemengtheilen . 397
Die Röstung des Zinnsteins . . . 399
Röstung in Flammöfen mit feststehender Erhitzungskammer 400; in Oefen mit theilweise beweglicher Erhitzungskammer 402; in Oefen mit beweglicher Erhitzungskammer 402.
Behandlung des Röstgutes . . . 405
Entfernung des Wolframs aus den gerösteten Erzen 406.
Die Reduction des Zinnsteins . . . 408
Die Reduction in Flammöfen 410; in Schachtöfen 415; Beispiele für den Schachtofenprozess 422.
Die Gewinnung des Zinns aus Zwischenerzeugnissen und Abfällen . . . 425
Das Raffiniren des Zinns . . . 428
Das Pauschen des Zinns 428; das Raffiniren des Zinns nach dem englischen Verfahren 429; Reinigung des Zinns durch Filtriren 431; die Verarbeitung der Abfälle vom Raffiniren 432.
Die Gewinnung des Zinns aus Krätzen und sonstigen Abfällen. 433
Die Gewinnung des Zinns auf nassem Wege. . . . 436
Die Gewinnung des Zinns auf elektrometallurgischem Wege. . 439

Antimon.

Physikalische Eigenschaften . . . 444
Die für die Gewinnung des Antimons wichtigen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles . . . 445
Die Verbindungen des Antimons mit Wasserstoff. . . . 446
Sauerstoffverbindungen des Antimons . . . 446
Chlorverbindungen des Antimons . . . 448
Schwefelverbindungen des Antimons . . . 448
Sauerstoffsalze des Antimons . . . 450

Digitized by Google

Seite

Legirungen des Antimons 450
Antimonerze 450
Die Gewinnung des Antimons 452
Die Gewinnung des Antimons auf trockenem Wege 452
Die Verarbeitung des Antimonglanzes auf Antimonium crudum 453
Das Aussaigern in Gefässöfen 453; das Aussaigern in Tiegeln 454; das Aussaigern in Röhren 456; das Aussaigern in Flammöfen 458; Erzeugnisse des Saigerns 458.
Die Verarbeitung des Antimonglanzes und der sonstigen Antimonerze auf metallisches Antimon 459
Die Röst- und Reductionsarbeit 460; die Röstung des Antimonglanzes 460; die Ausführung der normalen Röstung 462; die verflüchtigende Röstung 464; die Reductionsarbeit 465; die Reductionsarbeit in Flammöfen 466; die Reductionsarbeit in Schachtöfen 469; die Reductionsarbeit in Gefässöfen 471; die Niederschlagsarbeit 471.
Erzeugnisse von der Herstellung des Rohantimons 475
Gewinnung des Antimons aus antimonhaltigen Hüttenerzeugnissen . . . 476
Das Raffiniren des Antimons 476
Das Raffiniren in Gefässöfen 477
Das Raffiniren in Flammöfen 478
Erzeugnisse des Raffinirens 482
Die Vorschläge für die Gewinnung des Antimons auf nassem Wege 482
Die Vorschläge für die Gewinnung des Antimons auf elektrometallurgischem Wege 483

Arsen.

Physikalische Eigenschaften 487
Die chemischen Eigenschaften des Arsens und der für den Hüttenmann wichtigen Verbindungen desselben 488
Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff 488
Verbindungen des Arsens mit Schwefel 490
Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff 490
Chlorarsen 491
Die Arsenerze 491
Die hüttenmännische Gewinnung des Arsens und der Verbindungen desselben 492
Die Gewinnung der Arsenikalien aus Erzen und Hüttenerzeugnissen 493
Die Gewinnung des Arsens 493
Die Gewinnung des Arsens auf trockenem Wege 493
Die Gewinnung des Arsens auf elektrometallurgischem Wege 496
Die Gewinnung der Arsenigen Säure 496
Die Gewinnung der rohen Arsenigen Säure 497
Die Reinigung der rohen Arsenigen Säure 504
Die Herstellung des weissen Arsenglases 505
Die Herstellung des rothen Arsenglases 507
Die Darstellung des Rohglases 508
Das Läutern des Rohglases 509
Die Gewinnung von Arsenverbindungen aus den Rückständen der Theerfarben-Industrie 511

Nickel.

Physikalische Eigenschaften 513
Chemische Eigenschaften 516
Die für die Gewinnung des Nickels wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles 516

Digitized by Google

	Seite
Die Oxyde des Nickels	516
Einfach Schwefelnickel	517
Nickel und Arsen	520
Nickelsulfat	523
Nickelchlorür	523
Nickelsilicate	523
Nickelcarbonyl	524
Nickel-Legirungen	524
Die Nickelerze	525
Nickelhaltige Hüttenerzeugnisse als Material für die Nickelgewinnung	528
Die Gewinnung des Nickels	528
Die Gewinnung des Nickels auf trockenem Wege	529
Die Gewinnung des Nickels aus Erzen	529
Die Nickelgewinnung aus Schwefelverbindungen des Nickels	530
Die Verarbeitung der Erze auf Nickelrohstein	534
Rösten der Erze	534
Die Röstung in Haufen 538; in Stadeln 539; in Schachtöfen 539.	
Das Verschmelzen der gerösteten Erze auf Nickelrohstein	548
Die Entfernung des Eisens aus dem Nickelrohstein oder das Raffiniren desselben	550
Die Verarbeitung des kupferhaltigen Nickelrohsteins auf Nickelkupferstein	551
Die Verarbeitung von nickelarmem Rohstein auf Concentrationsstein	551
Die Röstung des Rohsteins	552
Das Verschmelzen des gerösteten Nickelrohsteins auf concentrirten Nickelstein	554
Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins in Schachtöfen	554
Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins in Flammöfen	557
Das Röstschmelzen des Nickelrohsteins in Flammöfen	558
Das Raffiniren des Nickelrohsteins bzw. der Concentrationssteine	558
Das Raffiniren des Steins im Heerde	560
Das Raffiniren des Steins im Flammofen	562
Das Raffiniren des Steins im Converter	563
In Sudbury 564; in Havre 564.	
Die Verarbeitung des kupferfreien Nickelrohsteins auf Nickelstein	565
Die Verarbeitung des Nickelkupfersteins auf Kupfer-Nickel-Legirungen	565
Die Röstung des Nickelkupfersteins 565; die Reduction des totgerösteten Nickelkupfersteins zu Kupfer-Nickel-Legirungen 567; zu Klefva 568; auf Ringeriges Nickelwerk 568; auf Victoriahütte 568; auf Aurora-Hütte 569.	
Die Verarbeitung des kupferhaltigen raffinirten Nickelsteins (Nickelkupfersteins) auf kupferfreien Nickelstein	570
Durch Behandlung mit Natriumsulfat und Kohle auf den Orford Works 571; mit Hülfe der chlorirenden Röstung 572.	
Die Verarbeitung des raffinirten Nickelsteins bzw. des kupferfreien Nickelsteins auf Nickeloxydul oder Rohnickel	572
In Tiegeln 573; Röhren 573; Muffeln 573; Herstellung von geschmolzenem Nickel auf den Orford Works 575.	
Nickelgewinnung aus Silicaten des Nickels	575
Die Nickelgewinnung aus arsenhaltigen Nickelerzen	578
Die Verarbeitung der Erze auf Rohspeise	579
Das Rösten der Erze	579
Das Verschmelzen der Erze auf Rohspeise	582
Die Verarbeitung der Rohspeise auf raffinirte Nickelspeise	585
Die Verarbeitung der raffinirten Nickelspeise auf Rohnickel	589
Das Totrösten der raffinirten Nickelspeise 589; die Reduction der totgerösteten Speise zu Rohnickel 591.	
Die Gewinnung des Nickels aus Hüttenerzeugnissen	592
Aus Speisen 592; aus nickelhaltigem Rohkupfer 593; aus nickelhaltigen Schlacken 593; aus nickelhaltigen Eisensauen 594.	

Digitized by Google

Seite

Neue Vorschläge für die Gewinnung des Nickels aus Erzen und Hüttenerzeugnissen auf trockenem Wege 594
Die Gewinnung des Nickels unter Zuhülfenahme des nassen Weges 595
Die Gewinnung des Nickels unmittelbar aus den Erzen 595
Die Gewinnung des Nickels aus Hüttenerzeugnissen 601
Aus Steinen 601; aus Speisen 607; aus Schlacken 609.
Die Gewinnung des Nickels unter Zuhülfenahme des elektrometallurgischen Weges 610
Nach André 611; Stahl 612; Hoepfner 613; Basse und Selve 613.
Das Raffiniren des Rohnickels 614

Kobalt.

Physikalische Eigenschaften 620
Chemische Eigenschaften des Kobalts und der wichtigsten Verbindungen desselben 620
Die Oxyde des Kobalts 621
Kobaltsulfür 621
Kobaltsulfat 621
Kobalterze 621
Kobalthaltige Hüttenerzeugnisse als Material für die Gewinnung von Kobaltoxyd und Speise 622
Die Gewinnung von Kobalt und Kobalt-Verbindungen 622
Die Gewinnung von Kobaltoxyd und metallischem Kobalt . . . 623
Die Gewinnung von Kobaltoxyd 624
Auf Editha-Blaufarbenwerk 625; zu Oberschlema 626; zu Petit Querilly 626; nach Stahl 628; nach Sack 631; nach Vortmann 631.
Die Gewinnung von metallischem Kobalt 632
Die Herstellung der Smalte 633
Die Darstellung sonstiger Kobaltverbindungen 637
Kobalt-Phosphat 637; Kobaltultramarin 637; Rinmann'sches Grün 637.

Platin.

Physikalische Eigenschaften 639
Die für die Gewinnung des Platins wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles 640
Die Platinerze 642
Die Gewinnung des Platins 644
Die Gewinnung des Platins auf trockenem Wege 645
Die Gewinnung des Platins unter Zuhülfenahme des nassen Weges 648
Nach Heraeus 649; G. Matthey 649; nach Wyott 650; auf der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. 650.
Die Gewinnung des Platins auf elektrometallurgischem Wege . 652

Aluminium.

Physikalische Eigenschaften 653
Die für die Gewinnung des Aluminiums wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles 655
Aluminiumoxyd 657
Aluminiumchlorid 657
Aluminiumfluorid 658
Kohlenstoff-Aluminium 658
Silicium-Aluminium 659
Legirungen des Aluminiums 659
Das Material für die Gewinnung des Aluminiums 660

Digitized by Google

Bauxit 661; Kryolith 662; Aluminiumsulfat 662; Korund 662; Smirgel 662.
Die Gewinnung des Aluminiums 662
Die Gewinnung des Aluminiums auf trockenem Wege 666
Das Verfahren von Deville 666
Das Verfahren von Deville-Castner 669
Das Verfahren von Netto 671
Das Verfahren von Grabau 672
Die Gewinnung des Aluminiums auf elektrometallurgischem Wege 674
Aus Lösungen von Thonerde in geschmolzenen Haloidsalzen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und des Aluminiums selbst 680
Verfahren von Charles Hall 683; von Joseph B. Hall 683; von Minet 684; von Kleiner-Fiertz 685.
Aus geschmolzenen Gemischen von Aluminiumfluorid oder Aluminiumoxyfluorid mit Alkalicarbonaten 687
Verfahren von Grabau 687
Aus geschmolzenen Lösungen von Aluminiumsulfid in Alkalichloriden . 689
Verfahren von Bucherer 689; Verfahren der Aluminiumindustriegesellschaft in Neuhausen 689.
Die Gewinnung von Aluminium-Legirungen 690
Verfahren der Gebrüder Cowles 691
Verfahren von Héroult 695

Nachtrag.

Neuerer Zinkofen mit ovalen Muffeln 696

Digitized by Google


REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Zink.

Physikalische Eigenschaften.

Das Zink besitzt eine weisse in das Blaugraue spielende Farbe und auf der Spaltungsfläche des frischen Bruches einen lebhaften Glanz. Es krystallisirt im regulären System. Die Beschaffenheit des Bruches hängt von der Temperatur ab, bei welcher das Metall ausgegossen wurde, ohne Rücksicht auf rasches oder langsames Erkalten desselben. Er ist grossblättrig, wenn das flüssige Metall vor dem Ausgiessen bis zur Rothglut erhitzt war, dagegen feinkörnig, wenn das ausgegossene geschmolzene Metall eine seinen Schmelzpunkt nicht übersteigende Temperatur hatte.

Das spec. Gewicht des ungewalzten Zinks ist nach Brisson 6,861, nach Karsten 6,9154, nach Matthiessen 7,149. Das spec. Gewicht des bei seiner Schmelztemperatur ausgegossenen und langsam abgekühlten Zinks fand Bolley zu 7,145, Rammelsberg zu 7,128, des bei Rothglut ausgegossenen und langsam abgekühlten Zinks, Bolley zu 7,120, Rammelsberg zu 7,101. Das spec. Gewicht des bei seiner Schmelztemperatur ausgegossenen und rasch abgekühlten Zinks fand Bolley zu 7,158, Rammelsberg zu 7,147 des bei Rothglut ausgegossenen und rasch abgekühlten Zinks, Bolley zu 7,109, Rammelsberg zu 7,037[1]).

Durch Walzen wird das spec. Gewicht des Zinks auf 7,2 bis 7,3 erhöht.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink spröde, so dass sich Blöcke und Platten desselben leicht zerbrechen lassen. Zwischen 100 und 150° dagegen wird es so dehnbar, dass es sich zu dünnen Blechen walzen und zu Draht ausziehen lässt. Bei 200° ist es wieder derartig spröde, dass es sich pulvern lässt.

Hinsichtlich der absoluten Festigkeit des Zinks fand Berthier, dass ein Draht von 0,002 m Durchmesser bei einer Belastung von 12 kg zerriss. Nach Karmarsch ist die absolute Festigkeit von gegossenem Zink 197,5 kg per qcm, von Blech und Draht 1315 bis 1560 kg per qcm.

Die specifische Wärme des Zinks beträgt nach Regnault 0,09555 für die Temperatur von 0 bis 100° C.

---

[1]) Stölzel, Metallurgie, S. 752. Braunschweig 1874.

Digitized by Google

Das Zink dehnt sich von 0 bis 100° um $^1/_{340}$ seiner Länge aus. (Nach Calvert und Johnson ist der Coefficient für die lineare Ausdehnung des gehämmerten Zinks = 0,002 193).

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Zinks ist, wenn die des Silbers zu 1000 angenommen wird, nach Wiedemann und Franz 281, nach Calvert und Johnson bei gegossenem Zink 608 bis 628, bei gewalztem Zink 641.

Die Leitungsfähigkeit des Zinks für den elektrischen Strom ist, wenn man die Leitungsfähigkeit des Silbers zu 100 annimmt, nach Becquerell 24,06, nach Matthiessen 27,39, nach Weiller[1]) 29,90.

Das Zink schmilzt nach Daniell bei 412°, nach Person bei 434°. In heller Rothglut verdampft es. Sein Siedepunkt liegt nach Becquerell bei 891° C., nach Deville und Troost bei 1040° C., nach Violle bei 929,6°. Das Silber (Schmelzpunkt bei 954°) schmilzt in Zinkdämpfen nicht. Die Zinkdämpfe lassen sich durch Abkühlung zu flüssigem Zink condensiren. Je mehr die Zinkdämpfe durch andere Gase verdünnt sind, um so schwieriger ist die Condensation derselben. Sinkt die Temperatur der Dämpfe unter den Schmelzpunkt des Zinks, so erstarren sie zu Staub und bilden den sogenannten „Zinkstaub". Nach Lynen (Zink-Destillirofen mit gemeinsamer Condensationskammer. London 1893) erfolgt die Condensation der bei der Zinkgewinnung aus Erzen erhaltenen Zinkdämpfe zwischen 415 und 550°. Nach Hempel (Berg- und Hüttenm. Ztg. 1893, No. 41 und 42) liessen sich durch Reduction von Zinkweiss im Schachtofen hergestellte Zinkdämpfe erst bei einer unter 470° liegenden Temperatur aus den sie begleitenden Gasen ausscheiden.

An der Luft bis zum Siedepunkt erhitzt, verbrennt das Zink mit heller grünlich- und bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd.

Das Zink des Handels ist gewöhnlich durch Blei, Cadmium und Eisen, in manchen Fällen auch durch geringe Mengen von Zinn, Kupfer, Arsen, Schwefel, Kohlenstoff und Chlor verunreinigt.

Der Einfluss der in dem Zink enthaltenen fremden Metalle auf die Eigenschaften desselben ist von Karsten[2]), sowie von Eliot und Storer[3]) untersucht worden.

Blei ist in den meisten Zinksorten des Handels enthalten. Karsten fand den Bleigehalt des schlesischen Zinks zu 0,24 bis 2,36 %. Eliot und Storer fanden im Zink von New-Yersey nur 0,079 % Blei, in aus Kieselzinkerz hergestelltem Blei aus Pennsylvanien überhaupt kein Blei.

Die Aufnahmefähigkeit des Zinks für das Blei hängt von der Temperatur ab. Sie ist um so grösser, je höher die Temperatur ist. Nach den

---

[1]) Journ. of Frankl. Inst. 1892 April, S. 263.

[2]) Karsten's Archiv 1842. Bd. XVI. S. 597.

[3]) On the impurities of commercial zinc with reference to the residue insoluble in Dilute Acid, to Sulphur and to Arsenic. Memoirs Americ. Acad. Art. and Sciences. New. Series Vol. VIII. 1860.

Digitized by Google

neuesten über diesen Gegenstand ausgeführten Versuchen von Roessler und Edelmann nimmt das Zink bei seiner Schmelztemperatur 1,7 % Blei, bei 650° dagegen 5,6% Blei auf. Ist mehr Blei vorhanden als der Aufnahmefähigkeit des Zinks für dasselbe bei der betreffenden Temperatur entspricht, so scheidet sich der Ueberschuss im flüssigen Zustande aus.

Ein grösserer Bleigehalt macht das Zink mürbe. Bei 1½ % Blei liess sich Zink noch auswalzen, ohne rissig zu werden, dagegen wurde es mürbe und weicher. Bei 3% Bleigehalt hörte die Walzbarkeit noch nicht auf, doch traten die gedachten Eigenschaften in höherem Maasse hervor.

Man sucht sich vor dem Walzen des Zinks des Bleigehaltes desselben durch Umschmelzen und Absetzenlassen des Bleis nach Möglichkeit zu entledigen.

Cadmium findet sich, da die meisten Zinkerze dieses Metall enthalten, in den meisten Zinksorten. Da das Cadmium indessen erheblich flüchtiger ist als das Zink, so ist es nur in sehr geringen Mengen im Handelszink enthalten.

Nach Versuchen von Mentzel aus dem Jahre 1829 auf der Lydognia-Hütte in Oberschlesien soll das Cadmium, sobald gewisse Mengen davon im Zink vorhanden sind, die Weichheit des letzteren beeinträchtigen.

In den geringen Mengen, in welchen das Cadmium im Handelszink enthalten ist, übt es keinen nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften desselben aus.

Eisen kann bis zu mehreren Procenten im Zink enthalten sein, geht aber selten über 0,2 % hinaus. Karsten fand als höchsten Eisengehalt 0,24 %, Percy 1,4 %[1]). Eliot und Storer fanden im Zink von New-Yersey 0,21 % Eisen, in Berliner Zinkblechen 0,05 bis 0,07 % Eisen. Oudemans fand in einer strengflüssigen Masse von weissem, glänzenden zackigen Bruch, welche sich bei wochenlangem Schmelzen von Zink in eisernen Kesseln angesammelt hatte, 4,6 % Eisen.

In geringen Mengen (nach Karsten bis 0,2 %) beeinträchtigt das Eisen die Eigenschaften des Zinks nicht. In grösseren Mengen dagegen macht es das Zink härter und zum Walzen unbrauchbar.

Zinn ist von Eliot und Storer nur in amerikanischem (New-Yersey) und englischem (Vivian) Zink nachgewiesen worden. Nach Karsten genügt ein Zusatz von 1 % Zinn, um das Zink in den Temperaturen, in welchen es geschmeidig ist, spröde zu machen.

Kupfer ist von Eliot und Storer nur in dem Zink von New-Yersey nachgewiesen worden. Karsten fand, dass ½ % Kupfer das Zink härter und spröde macht. Beim Walzen erhält Zink von einem derartigen Kupfergehalte Kantenrisse und kann nicht gefalzt werden, ohne zu brechen.

Arsen kommt in geringen Mengen in manchen Zinksorten vor. Ein Einfluss derselben auf die Eigenschaften des Zinks ist nicht bemerkt

---

[1]) Percy-Knapp, S. 560.

Digitized by Google

worden. Ueber die Einwirkung grösserer Mengen von Arsen auf die Eigenschaften des Zinks liegen keinerlei Nachrichten vor.

Schwefel konnte von Karsten in keiner der zahlreichen von ihm untersuchten Zinkproben nachgewiesen werden. Dagegen fanden Eliot und Storer in einer ganzen Reihe von Zinksorten kleine Mengen von Schwefel, ebenso auch Alfred Taylor. Ueber den Einfluss des Schwefels auf die Eigenschaften des Zinks liegen Untersuchungen nicht vor. In den im Zink gefundenen geringen Mengen scheint der Schwefel keinerlei nachtheiligen Einfluss auszuüben.

Kohlenstoff wurde in sehr geringer Menge von Jacquelain (0,003%) in einer Zinksorte gefunden. Rodwell[1]) fand in den schwarzen Flocken, welche beim Auflösen von Handelszink in Schwefelsäure als Rückstand verbleiben, Bleisulfat, Kohlenstoff und eine Spur Eisen.

Ob dieser Kohlenstoff von dem Zink aufgelöst oder demselben mechanisch beigemengt war, lässt sich nicht beurtheilen. Jedenfalls scheint ein geringer Kohlenstoffgehalt ohne jegliche Einwirkung auf die Eigenschaften des Zinks zu sein. Untersuchungen über den Einfluss grösserer Mengen von Kohlenstoff auf die Eigenschaften des Zinks liegen nicht vor.

Chlor ist von C. Künzel in einem belgischen Zink, welches aus Gekrätzen von verzinktem Eisen hergestellt war, in Mengen von 0,2 bis 0,3 % nachgewiesen worden. Dieses Zink, welches Eisen und Blei nur in Spuren enthielt, liess sich nicht walzen.

Chemische Eigenschaften.

In trockener Luft ändert sich das Zink bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In feuchter Luft dagegen überzieht es sich bei Anwesenheit von Kohlensäure mit einer dünnen Schicht von wasserhaltigem basischem Zink-Carbonat. Diese Schicht ist so dicht, dass sie das unter derselben befindliche Metall vor weiteren Angriffen der Atmosphärilien schützt.

Durch luftfreies Wasser wird das compacte Zink bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber wird es durch Wasser bei Anwesenheit von Luft und Kohlensäure in das gedachte wasserhaltige basische Carbonat verwandelt.

Wird das Zink an der Luft erhitzt, so entzündet es sich bei einer der Rothglut nahe liegenden Temperatur (nach Daniell bei 505° C.) und verbrennt mit leuchtender grünlich- und bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd, welches theils als Kruste auf der Oberfläche des verbrennenden Metalles schwimmt, theils in der Gestalt schneeweisser Flocken (lana philosophica) erscheint.

Das auf Rothglut erhitzte Zink zersetzt das Wasser, indem es sich unter Entbindung von Wasserstoff aus dem letzteren in Zinkoxyd ver-

[1]) Chem. News, Jan. 1861, No. 57.

Digitized by Google

wandelt. Das fein vertheilte Zink wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur in sehr schwachem Maasse zersetzend auf das Wasser ein. Durch die Anwesenheit von Säuren und Alkalien wird die Zersetzung begünstigt.

Das Zink löst sich in den meisten Säuren. In verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff auf. Je nach seinem Molecularzustande und dem Grade seiner Reinheit erfolgt die Lösung in Säuren schneller oder langsamer. Nach Bolley wird bei niedriger Temperatur geschmolzenes Zink langsamer aufgelöst als bei Rothglut geschmolzenes Zink. Chemisch reines Zink löst sich langsamer auf als das durch kleine Mengen fremder Metalle (Fe, Cu, Pb) verunreinigte Zink. Nach l'Hôte (compt. rend. 1885. 101. S. 1153) wird reines Zink von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen.

Der Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinks in Säuren ist nach Werren[1]) der, dass das Metall im Augenblicke des Eintauchens in die Säure von einer Wasserstoff-Hülle umgeben wird. Durch Kochen wird diese Hülle zerrissen und das Zink löst sich. In kalter Salpetersäure löst sich das Zink leicht, weil dieselbe den ausgeschiedenen Wasserstoff oxydirt. Die Auflöslichkeit des Zinks in Schwefelsäure wird durch Zusatz von Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd befördert. Das unreine Zink löst sich desshalb leicht in Säuren, weil der Wasserstoff sich nicht am Zink, sondern an den elektronegativeren fremden Metallen ausscheidet.

Durch Kohlensäure wird das Zink bei Rothglut unter Bildung von Kohlenoxyd in Zinkoxyd verwandelt.

Wässrige Alkalien greifen das Zink unter Entwicklung von Wasserstoff an, aber viel langsamer als Säuren. Die Einwirkung derselben ist energischer, wenn das Zink mit Eisen oder Platin zu einer galvanischen Kette verbunden ist. So wird das Zink von Kalilauge leicht gelöst, wenn als Lösegefäss ein Eisenkessel angewendet wird.

Das Zink schlägt alle dehnbaren schweren Metalle ausser Eisen und Nickel aus den Lösungen derselben metallisch nieder. Dagegen wird es selbst durch kein anderes bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Metall aus seinen Lösungen metallisch ausgeschieden.

Schwefel verbindet sich in der Rothglut mit dem Zink zu Schwefelzink. Die Verbindung erfolgt indess unvollständig, da das Zink, wenn es auch fein gepulvert und innig mit Schwefelpulver gemengt ist, von dem an der Oberfläche desselben gebildeten unschmelzbaren Schwefelzink eingehüllt wird. Durch rasches Erhitzen mit Zinnober sowie durch Schmelzen mit Schwefelkalium lässt sich das Zink vollständig in Schwefelzink verwandeln.

Durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd wird das Zink in Zinkoxyd verwandelt, während das Bleioxyd zu Blei reducirt wird.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1891. 24. 1785.

Digitized by Google

Durch Zusammenschmelzen mit Carbonaten der Alkalimetalle wird das Zink unter Bildung von Kohlenoxyd in Zinkoxyd verwandelt. Behandelt man das Zink in der nämlichen Weise mit Sulfaten der Alkalimetalle, so erhält man unter Entweichen von Schwefliger Säure neben dem Zinkoxyd Zinksulfat.

Mit dem Phosphor lässt sich das Zink in schwacher Rothglut in verschiedenen Verhältnissen zu Phosphorzink vereinigen.

Mit dem Arsen vereinigt sich das Zink in mässiger Hitze in den verschiedensten Verhältnissen zu Legirungen. Das Zink wird um so strengflüssiger, je grössere Mengen von Arsen es enthält. Legirungen, welche grössere Mengen von Arsen enthalten, lassen sich überhaupt nicht mehr schmelzen.

Das Zink bildet mit einer grossen Reihe von Metallen Legirungen.

Die für die Gewinnung des Zinks wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles.

Zinkoxyd (ZnO).

Mit dem Sauerstoff bildet das Zink nur eine Verbindung, das Zinkoxyd. Dasselbe findet sich in der Natur als Rothzinkerz. Auf künstlichem Wege erhält man es durch Verbrennen von Zink, durch Erhitzen von fein vertheiltem Zink mit Salpeter, Kaliumchlorat, Arseniksäure, durch Glühen von Zinkcarbonat, von Zinkhydroxyd, von schwefligsaurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Zink sowie durch die oxydirende Röstung von Schwefelzink.

Dasselbe stellt ein weisses oder schwach gelbliches Pulver dar. Beim Erhitzen wird es citronengelb, erhält aber beim Erkalten die weisse Farbe wieder.

Das Zinkoxyd ist für sich unschmelzbar und in nicht zu hohen Temperaturen ziemlich feuerbeständig. In starker Glühhitze ist es flüchtig. Nach Versuchen von Stahlschmidt (Berg- u. Httm. Ztg. 1875, S. 69) ist reines Zinkoxyd schon beim Schmelzpunkte des Silbers in merklichem Maasse flüchtig. Bei Kupferschmelzhitze ist die Flüchtigkeit schon erheblich grösser (15 %). In der Weissglut verflüchtigt sich das Zinkoxyd rasch.

Das Zinkoxyd ist unlöslich in reinem Wasser. Säuren lösen es leicht auf, ebenso Lösungen von Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Mit Schwefliger Säure verbindet es sich zu Zinksulfit.

Obwohl das Zinkoxyd eine starke Salzbase ist, so verbindet es sich doch auch mit anderen Basen (mit alkalischen Erden und mit Thonerde).

Digitized by Google

Mit Wasser verbindet sich das Zinkoxyd zu Zinkhydroxyd, welches durch Erhitzen wieder in Zinkoxyd verwandelt wird.

Durch Kohle und Kohlenoxyd wird das Zinkoxyd in starker Rothglut zu Zink reducirt. Die Reduction beginnt nach Versuchen von Hempel[1]) schon unter dem Siedepunkt des Zinks und ist bei einer über dem Siedepunkte des Zinks liegenden Temperatur (helle Rothglut bis Weissglut) beendigt. Bei der Reduction des Zinkoxyds durch Kohle wird Kohlenoxydgas gebildet, während bei der Reduction desselben durch Kohlenoxydgas, Kohlensäure entsteht. Das Kohlenoxyd ist bei allen Temperaturen ohne jegliche Einwirkung auf das Zink, dagegen verwandelt die Kohlensäure das Zink in der Rothglut in Kohlenoxyd. Die Menge des in einem gegebenen Falle beim Vorhandensein eines Gemenges von Kohlenoxyd und Kohlensäure durch die letztere oxydirten Zinks dürfte einerseits von dem Mengenverhältniss zwischen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, andrerseits von der Temperatur abhängen. (Siehe Reduction des Zinkoxyds durch Wasserstoff.)

Wird Zinkoxyd mit einer hinreichenden Menge von Kohle bis zur Reductionstemperatur erhitzt, so wird zuerst durch die Kohle Zink ausgeschieden. Das hierbei gebildete Kohlenoxydgas wirkt aber auch seinerseits reducirend auf das Zinkoxyd ein, indem es sich in Kohlensäure verwandelt. Die letztere findet nicht Gelegenheit oxydirend auf das Zink einzuwirken, weil sie durch die glühende Kohle sofort wieder zu Kohlenoxyd reducirt wird. So lange daher eine hinreichende Menge glühender Kohle vorhanden ist, werden nur Zink und Kohlenoxyd gebildet. Etwa in geringer Menge durch Oxydation von Zink entstandenes Zinkoxyd wird durch Kohle und Kohlenoxyd wieder zu Zink reducirt. Diese Vorgänge dürften auch bei der Herstellung des Zinks aus Zinkoxyd im Grossen stattfinden. Da hierbei auch das Kohlenoxyd in der dargelegten Weise reducirend wirkt, so ist eine sehr innige Mischung des Zinkoxyds mit Kohle und eine Zerkleinerung dieser Körper zum feinsten Pulver nicht erforderlich.

Das durch Totröstung von Zinkblende (Zn S) hergestellte Zinkoxyd ist schwerer reducirbar als das durch Brennen von Galmei (Zink-Carbonat) erhaltene Zinkoxyd.

Durch Wasserstoff wird das Zinkoxyd in der Rothglut zu Zink reducirt. Durch den hierbei entstandenen Wasserdampf wird das Zink in grösserem oder geringerem Maasse wieder oxydirt. Nach Versuchen von Deville[2]) und von Dick[3]) erhält man hauptsächlich Zink, wenn man grössere Mengen von Wasserstoff in raschem Strome über das glühende Zinkoxyd leitet, dagegen wird fast das gesammte Zink wieder oxydirt

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1893. No. 41 u. 42.

[2]) Annales de Chimie et de Physique [3] T. XLIII. p. 479.

[3]) Percy-Knapp, S. 491.

Digitized by Google

wenn Wasserstoff in einem langsamen Strome über das Zinkoxyd geführt wird. Die oxydirende Einwirkung des Wasserdampfes auf das Zink dürfte sowohl von dem Mengenverhältniss des Wasserdampfes zum Wasserstoff als auch von der Temperatur abhängen. Deville ist der Ansicht, dass die Temperatur hierbei die Hauptrolle spielt, indem bei starkem Wasserstoffstrome eine Temperatur-Erniedrigung stattfinden soll, welche bei schwachem Strome nicht eintritt. Bei dieser niedrigeren Temperatur kann der Wasserdampf nicht oxydirend auf das Zink einwirken, wie es bei höherer Temperatur der Fall ist. In wie weit diese Ansicht zutrifft, ist durch weitere Versuche zu entscheiden.

Schwefel wirkt auf Zinkoxyd in der Hitze derartig ein, dass Schwefelzink und Schweflige Säure entstehen.

Eisen[1]) reducirt in hoher Temperatur das Zinkoxyd zu Zink.

Mit Kieselsäure lässt sich das Zinkoxyd in der Weissglut zu Zinksilicaten vereinigen.

Nach Versuchen von Percy[2]) konnte das Bisilicat auch in strengster Weissglut nicht zum Schmelzen gebracht werden, während das Singulosilicat und die unter demselben liegenden Silicirungsstufen bei dieser Temperatur zu mehr oder weniger durchscheinenden Schlacken von weissgelber und grünlich-gelber Farbe zusammenschmolzen. Das natürliche Zinksilicat schmolz bei der nämlichen Temperatur zu einer undurchsichtigen, steinartigen Masse mit graugrüner Farbe zusammen. An den Aussenwänden der Zink-Destillir-Muffeln, welche letzteren von Zinkdämpfen durchdrungen werden, entstehen nach Stelzner und Schulze (Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1881, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886. S. 150) häufig Incrustationen von Zinksilicaten. In einem Falle enthielt ein solches Silicat 56,11% ZnO, 0,81% Fe_2O_3 und 42,77% SiO_2. In den blauen Theilen der Muffelwände fanden sie neben Zink-Thonerde-Spinell und Tridymit auch einen aus Zinksilicat bestehenden Glasfluss.

Mit Thonerde verbindet sich das Zinkoxyd in hoher Temperatur zu Aluminaten. Beim Erhitzen einer innigen Mischung von Zinkoxyd und wasserfreier Thonerde im Aequivalent-Verhältnisse von 1 zu 6 erhielt Percy[3]) eine gesinterte graue steinige Masse, welche Flintglas ritzte. In den blau gefärbten Wänden der Zink-Destillirgefässe fanden Wohlfahrt, Stelzner und Schulze (l. c.) blauen Zink-Thonerde-Spinell, in welchem ein kleiner Theil Zinkoxyd durch Eisenoxydul vertreten war, von der Formel ZnO, Al_2O_3 mit 42,60% ZnO, 1,12% FeO und 55,61% Al_2O_3.

Mit dem achtfachen Gewichte Bleioxyd erhitzt, schmilzt das Zinkoxyd zu einer dünnflüssigen blassgelben Masse zusammen[4]). Beim Erhitzen

[1]) Percy-Knapp, S. 491.
[2]) Percy-Knapp, S. 492.
[3]) l. c. S. 494.
[4]) Berthier, T. I. p. 515.

Digitized by Google

mit dem 6- bis 7fachen Gewichte Bleioxyd ist die geschmolzene Masse dickflüssig. Bei weiterer Verminderung des Bleioxyds wird die Masse strengflüssig und schliesslich unschmelzbar.

Das Verhalten des Schwefelzinks zum Zinkoxyd ist beim Schwefelzink dargelegt.

Das Zinkoxyd schmilzt mit fixen Carbonaten der Alkalimetalle zu flüssigen, farblosen und durchsichtigen Massen zusammen, wenn sein Gewicht nicht über $^1/_5$ der ganzen Masse hinausgeht [1]).

Durch eine Lösung von Eisenchlorid wird das Zinkoxyd als Chlorzink in Lösung gebracht, während sich eine äquivalente Menge von Eisen als Hydroxyd ausscheidet.

Schwefelzink (Zn S).

Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende. Künstlich lässt sich diese Verbindung sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege herstellen. Auf trockenem Wege erhält man sie durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel, durch Erhitzen von Zinkoxyd in einem Strome von Schwefelwasserstoff, durch Erhitzen von Zinkspähnen mit Zinnober, durch Erhitzen von Zinkfeilspähnen oder von Zinkgranalien mit Polysulfiden der Alkalimetalle, durch Erhitzen von Zinksulfat und Kohle bei Weissglut. Durch Erhitzen von Schwefel und Zink gelingt die Bildung von Schwefelzink, wie bereits dargelegt ist, nur unvollkommen, dagegen hat man durch wiederholtes Zusammenpressen von Zink und Schwefel Schwefelzink hergestellt.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelzink als amorphes, weisses Pulver durch Niederschlagen desselben aus Zinklösungen mit Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel-Ammonium.

Das Schwefelzink ist unschmelzbar. Nach Versuchen von Percy [2]) scheint es in hohen Temperaturen in merkbarer Weise flüchtig zu sein.

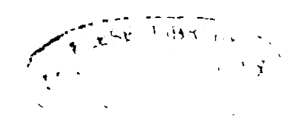
Mit anderen Schwefelmetallen lässt es sich in einem gewissen Maasse zu Steinen zusammenschmelzen. Es macht die Steine strengflüssig. Auch mit Schlacken schmilzt es in einem gewissen Maasse zusammen und macht dieselben, wenn nicht grosse Mengen von Eisenoxydul in denselben enthalten sind, strengflüssig.

Wird gepulvertes Schwefelzink bei Luftzutritt bis zur Rothgut erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Schwefliger Säure Zinkoxyd und Zinksulfat. Das letztere zersetzt sich bei Erhöhung der Temperatur zur Kirschrothglut in Schwefelsäure, Schweflige Säure und Sauerstoff und basisches Zinksulfat. Wird die Temperatur zu heller, der Weissglut sich nähernden Rothglut gesteigert, so zerfällt auch das basische Zinksulfat in Zinkoxyd, Schwefelsäure-Anhydrid, Schweflige Säure und Sauerstoff.

---

[1]) Berthier, II. p. 567.

[2]) Percy-Knapp, S. 495.



Digitized by Google

Beim Erhitzen von Schwefelzink in Wasserdampf entstehen Zinkoxyd und Schwefelwasserstoff. Die Zersetzung des Schwefelzinks ist jedoch eine unvollkommene und erfordert eine Erhöhung der Temperatur bis zur Weissglut.

Beim Glühen des Schwefelzinks mit Kohle oder in mit Kohle gefütterten Tiegeln soll dasselbe nach Percy[1]) vollständig verschwinden und nur, falls es eisenhaltig war, einen Rückstand von zinkfreiem Schwefeleisen hinterlassen. Es ist nicht gesagt, ob sich das Schwefelzink als solches verflüchtigt oder ob es durch die Kohle (unter Bildung von Schwefelkohlenstoff) reducirt wird, in welchem Falle man metallisches Zink erhalten haben müsste. Jedenfalls bedürfen die betreffenden Versuche der Aufklärung.

Erhitzt man Schwefelzink mit Kohle und Kalk, so erhält man Zink und Schwefelcalcium[2]). Die Zersetzung ist aber unvollständig und soll nach Berthier von der Temperatur abhängen.

Durch Eisen wird das Schwefelzink bei heller Rothglut unter Bildung von Schwefeleisen und Zinkdämpfen zersetzt. Wahrscheinlich wird sich hierbei eine kleine Menge von Schwefelzink mit dem Schwefeleisen verbinden und so der Zersetzung entgehen.

Durch Zinn wird das Schwefelzink in heller Rothglut nach Versuchen von Percy[3]) nur unvollständig zersetzt.

Antimon scheint nach Versuchen von Percy[4]) das Schwefelzink in der Hitze nicht zu zersetzen. Blei[5]) scheint nach Percy nur sehr unvollkommen auf die Zersetzung des Schwefelzinks einzuwirken. Durch Kupfer wird das Schwefelzink nach Versuchen von Percy[6]) in der Weissglut unter Bildung von Kupferstein zerlegt.

Wasserstoff ist nach Berthier[7]) ohne Einwirkung auf Schwefelzink. Nach Morse (Chemiker-Zeitung 1889, S. 179) lässt sich Schwefelzink durch Erhitzen im Wasserstoffstrom scheinbar sublimiren. Dieser Umstand soll seine Ursache darin haben, dass das Schwefelmetall unter dem Einflusse von überschüssigem Wasserstoff unter Entstehung von Schwefelwasserstoff reducirt wird und dass das verflüchtigte Metall bei niedrigerer Temperatur den Schwefel des Schwefelwasserstoffs wieder aufnimmt.

Zinkoxyd und Schwefelzink sollen sich nach Berthier in der Hitze in den verschiedensten Verhältnissen zu schmelzbaren Oxysulfureten verbinden.

---

[1]) l. c. S. 498.
[2]) Berthier, Tr. d. Essays. T. II. p. 570.
[3]) l. c. S. 498.
[4]) l. c. S. 498.
[5]) l. c. S. 498.
[6]) l. c. S. 498.
[7]) Annales de Mines [3] T. XI. p. 46.

Digitized by Google

Percy folgert auf Grund ziemlich unvollkommener Versuche[1]), dass sich Schwefelzink und Zinkoxyd in hoher Temperatur in ähnlicher Weise zersetzen wie die Oxyde des Kupfers und Schwefelkupfer. Hiernach würde bei entsprechenden Mengen-Verhältnissen von Zinkoxyd und Schwefelzink das gesammte Zink unter Bildung von Schwefliger Säure ausgeschieden werden können. (Bei einem Ueberschusse von Zinkoxyd würde Zinkoxyd, bei einem Ueberschusse von Schwefelzink ein Theil des letzteren im Rückstande verbleiben.) Man würde auf diese Weise, falls die Ansicht von Percy zutrifft, erhebliche Mengen von Zink gewinnen können. Die gedachten Versuche bedürfen indess noch der Bestätigung.

Schwefelzink und Kupferoxydul scheinen sich nach gleichfalls unvollständigen Versuchen von Percy[2]) unvollkommen zu einem Regulus vom Ansehen des Kupfers und einem Steine zu zersetzen.

Schwefelzink und Bleioxyd zerlegen sich nach Berthier[3]), wenn sie in entsprechenden Mengen-Verhältnissen erhitzt werden, derartig, dass Blei, Zinkoxyd und Schweflige Säure entstehen. Wenn sich das entstandene Zinkoxyd in einem Ueberschusse von Bleioxyd auflösen soll, ist nach Berthier die 25 fache Gewichtsmenge des Zinkoxyds an Blei erforderlich. Bei diesem Verhältnisse erhält man eine harzbraune glasige Schlacke. Beim Erhitzen eines Gemisches von 24,08 g Blende mit 55,78 g Bleiglätte erhielt Berthier 29,2 g schwarzgraues Hartblei mit 1,8% Schwefel und 0,8% Zink. Ueber dem Blei befand sich eine aus den Schwefelmetallen und Oxyden des Bleies und Zinks sowie aus Schwefel bestehende Masse.

Die Kohlensäure übt auch bei der Rothglut keinerlei Einwirkung auf Schwefelzink aus.

Beim Erhitzen von Schwefelzink und Salpeter erhält man Zinkoxyd und Kaliumsulfat.

Beim Zusammenschmelzen von Schwefelzink mit kohlensauren Alkalien in der Rothglut erhält man Gemenge von Zinkoxyd, Zinksulfat und Sulfiden der Alkalimetalle.

Schwefelzink und Kalk zersetzen sich nach Berthier[4]) nur in Gegenwart von Kohlenstoff und zwar derartig, dass Zink und Schwefelcalcium gebildet wird. Die Menge des erhaltenen Zinks soll von der Temperatur abhängen. Durch Glühen von 6,32 g Calciumcarbonat und 6,03 g Schwefelzink in sehr hoher Temperatur wurden über $^5/_6$ des Zinks verflüchtigt, während der 4,6 g wiegende Rückstand nur wenig Schwefelzink enthielt. Percy[5]) erhitzte 35 g Blende mit 35 g Kalk ohne Kohle in einem Kalktiegel, welcher in einen Graphittiegel eingesetzt und von demselben durch

[1]) Percy-Knapp S. 497.
[2]) l. c. S. 499.
[3]) Tr. d. Essays. T. I. p. 403.
[4]) Tr. d. Essays. T. II. p. 570.
[5]) l. c. S. 501.

Digitized by Google

eine Zwischenlage von Kalk getrennt war bei Weissglut und erhielt eine hellbraune, poröse, unvollkommen geschmolzene Masse von 27 g Gewicht, welche an heisses Wasser etwas lösliches Schwefelmetall (Calciumpolysulfid) abgab und sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflöste. In der Lösung fand sich Zink.

Aus dem letzteren Versuche ist nicht zu ersehen, ob die Zersetzung von Schwefelzink und Zinkoxyd eine einigermaassen vollständige ist. Die Ausscheidung von Zink durch Erhitzen von Schwefelzink, Zinkoxyd und Kohle hat man zur Gewinnung des Zinks in grossem Maasstabe nutzbar zu machen gesucht, ist aber in Folge unvollständiger Zersetzung von Schwefelzink und Zinkoxyd davon zurückgekommen.

Zinksilicat

findet sich in der Natur als Willemit ($Zn_2 Si O_4$) und mit Wasser verbunden als Kieselzinkerz oder Hemimorphit ($Zn_2 Si O_4 + H_2 O$). Auf künstliche Weise erhält man es, wie erwähnt, durch Erhitzen von Zinkoxyd und Kieselsäure bei Weissglühhitze.

Aus dem Zinksilicat und zwar aus dem künstlichen sowohl wie aus dem natürlichen Silicat lässt sich durch Erhitzen mit Kohle bis zur Weissglut das Zink vollständig ausscheiden.

Nach Versuchen von Percy[1]) lässt sich das Zink aus dem Silicate auch dann vollständig ausscheiden, wenn man dasselbe in fein gepulvertem Zustande ohne Beimengung von Kohle in einem mit Kohle gefütterten Tiegel glüht. Die Reduction in einem derartigen Tiegel erfolgt unvollständig, wenn das Zinksilicat in erbsengrossen Stücken verwendet wird.

Wird Zinksilicat in hoher Temperatur mit Kohle und Kalk geglüht, so erfolgt gleichfalls eine vollständige Ausscheidung des Zinks.

Zinkcarbonat ($Zn CO_3$)

findet sich in der Natur als Zinkspath oder Smithsonit, in der Form eines basischen wasserhaltigen Salzes als Zinkblüthe oder Hydrozinkit ($Zn CO_3 + 2 Zn H_2 O_2$). Als basisches wasserhaltiges Salz erhält man es künstlich durch Austreiben des Ammoniaks aus Lösungen des Zinkoxyds in Ammoniumcarbonat-Lösungen.

Durch Erhitzen des Zinkcarbonats bis zur Rothglut wird die Kohlensäure aus demselben ausgetrieben, so dass Zinkoxyd zurückbleibt. Beim Erhitzen mit Kohle und Kohlenoxyd bis zu der Reductionstemperatur des Zinkoxyds wird das Zinkoxyd zu Zink reducirt.

Zinksulfat
($Zn SO_4$ bzw. mit Wasser $Zn SO_4 + 7 H_2 O$)

findet sich in der Natur im wasserhaltigen Zustande ($Zn SO_4 + 7 H_2 O$) als Zinkvitriol oder Goslarit. Künstlich erhält man das Salz durch Auf-

[1]) l. c. S. 493.

Digitized by Google

lösen von Zink, Zinkoxyd und Zinkcarbonat in Schwefelsäure, sowie durch oxydirende Röstung von Schwefelzink bei möglichst niedriger Temperatur.

Durch Erhitzen lässt sich der Zinkvitriol in Zinkoxyd überführen. Er verliert die Schwefelsäure hierbei theils als Anhydrid, theils zerlegt in Schweflige Säure und Sauerstoff.

Durch Kohle wird das Zinksulfat in der Hitze zersetzt. Bei Rothglut erhält man unter Entweichen von Schwefliger Säure und Kohlensäure ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohle. Bei höherer Temperatur wird das Zinkoxyd durch die Kohle zu Zink reducirt. Erhitzt man dagegen ein Gemenge von Zinksulfat und Kohle rasch zur Weissglut, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd Schwefelzink.

Aus der Lösung des Zinksulfats lässt sich durch andere bei gewöhnlicher Temperatur beständige Metalle das Zink nicht niederschlagen.

Durch den elektrischen Strom lässt sich aus Lösungen des Zinksulfats das Zink an der Kathode ausscheiden, während das Säureradical an die Anode geht.

Chlorzink ($Zn\,Cl_2$)

erhält man durch Auflösen von Zink, Zinkoxyd und Zinkcarbonat in Salzsäure, durch Einwirkenlassen von Eisenchlorid auf Zinkoxyd, sowie durch chlorirende Röstung von Schwefelzink. Das Salz ist in der Rothglut flüchtig. Aus der Lösung des Chlorzinks lässt sich ebensowenig wie aus anderen Zinklösungen das Zink durch bei gewöhnlicher Temperatur beständige Metalle niederschlagen. Durch den elektrischen Strom lässt sich aus Zinkchloridlösungen das Zink an der Kathode, das Chlor an der Anode ausscheiden.

Legirungen des Zinks.

Das Zink legirt sich leicht mit vielen Metallen, beispielsweise mit Gold, Silber, Kupfer, Blei, Nickel, Zinn, Antimon.

Es hat eine grössere Verwandtschaft zum Silber als das Blei. Aus geschmolzenem silberhaltigem Blei lässt sich daher das Silber mit Hülfe von Zink ausziehen. Man erhält in diesem Falle ein Gemisch verschiedener Legirungen von Zink, Blei und Silber, aus welchem sich der grösste Theil des Bleis aussaigern lässt. Bei Abwesenheit von Kupfer in dem silberhaltigen Blei und in dem Zink, sowie bei Zusatz einer geringen Menge von Aluminium zu dem Zink kann man sogar eine ziemlich reine Zink-Silber-Legirung erhalten. Aus der Zink-Blei-Silber-Legirung lässt sich das Zink durch Abdestilliren, durch Oxydation, durch Verschlackung, sowie durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure entfernen.

Aus der Zink-Silber-Legirung lässt sich das Zink durch Elektrolyse, durch Abdestilliren, sowie durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure entfernen.

Digitized by Google

Man bedient sich daher des Zinks, um silberarmes Blei in silberreiches Blei zu verwandeln und das Silber in einer Legirung bzw. einem Legirungsgemisch von Blei, Zink und Silber oder aber in einer Zink-Silber-Legirung anzusammeln.

Durch Erhitzen von Zinklegirungen bis zum Siedepunkte des Zinks lässt sich das letztere in Dampfform abscheiden und durch Condensation der Dämpfe gewinnen.

Leitet man Wasserdampf in eine flüssige rothglühende Blei-Zink-Silber-Legirung oder in eine Blei-Zink-Legirung, so wird derselbe durch das Zink der Legirung zersetzt, indem sich unter Entbindung von Wasserstoff Zinkoxyd bildet, während eine Blei-Silber-Legirung bzw. Blei zurückbleiben.

Auch durch Zusammenschmelzen der gedachten Zinklegirungen mit Bleioxyd lässt sich das Zink als Oxyd ausscheiden.

Durch Schmelzen von Blei-Zink-Legirungen und Blei-Zink-Silber-Legirungen mit Chlornatrium lässt sich das Zink in Chlorzink überführen, während Blei bzw. eine Blei-Silber-Legirung zurückbleibt.

Aus Zinklegirungen lässt sich mit Hülfe der Elektrolyse bei Anwendung eines geeigneten Elektrolyten und einer passenden Stromdichte das Zink in Lösung bringen und an der Kathode niederschlagen (Elektrolyse von Zink-Silber-Legirungen).

Zinkerze.

Die wichtigsten Zinkerze sind die Zinkblende, der Zinkspath und das Kieselzinkerz. Die übrigen Erze, Zinkblüthe, Rothzinkerz, Franklinit besitzen wegen ihres beschränkten Vorkommens nicht die metallurgische Bedeutung wie die erstgedachten Erze.

Zinkblende oder Sphalerit (ZnS).

Die Zinkblende bildet gegenwärtig das Hauptmaterial für die Zinkgewinnung. Sie besteht selten ausschliesslich aus Schwefelzink, sondern enthält meistens Schwefeleisen sowie geringe Mengen von Schwefelcadmium und Schwefelsilber in isomorpher Beimischung. Der Zinkgehalt der reinen Zinkblende beträgt 67%. Der Eisengehalt schwankt gewöhnlich zwischen 1 und 18%. Der Cadmiumgehalt geht bis 3% hinauf.

Die Zinkblende findet sich in den meisten Ländern. In Europa sind zu nennen Deutschland (Oberharz, Unterharz, Erzgebirge, Schlesien, Westphalen, Rheinland, Hessen-Nassau, Baden), Oesterreich-Ungarn (Kärnthen, Ungarn, Tyrol, Böhmen), Italien (Sardinien, Lombardei, Piemont), Belgien (Korphalie, Engis), England (Wales, Cornwall, Cumberland, Insel Man, Anglesea, Denbigh, Shropshire), Frankreich, Spanien (Provinz Santander), Schweden (Ammeberg, Copparberg), Russland (Allagir und Donetzgebiet), Griechenland. In Afrika findet sich Blende in Algier; in Australien in

Digitized by Google

Neu-Süd-Wales (Broken-Hill); in Asien in Sibirien (Altai); in Amerika in den Vereinigten Staaten (New-Yersey, Missouri, Pennsylvanien, Wisconsin, Colorado), in Mexico und Süd-Amerika (Huanchaca).

Die Blende ist häufig von Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Arsen- und Antimonverbindungen sowie von Quarz, Kalkspath, Bitterspath, Spatheisenstein, in manchen Fällen auch von Glimmer, Chlorit und Hornblende begleitet.

Zinkspath, edler Galmei oder Smithsonit ($Zn\,CO_3$).

Derselbe bildete früher das Hauptmaterial für die Zinkgewinnung. Gegenwärtig ist indess ein grosser Theil der eigentlichen Galmeilagerstätten abgebaut. Andere Zinkerzlagerstätten, welche in den oberen Teufen Galmei führten, wurden in grösseren Teufen als Blendelagerstätten aufgeschlossen. Es ist daher die Verhüttung von Galmei erheblich zurückgegangen.

Der Zinkspath ist selten reines Zinkcarbonat, sondern enthält meistens Carbonate des Cadmiums, Eisens, Mangans, Calciums und Magnesiums in isomorpher Beimischung. Der aus reinem Zinkcarbonat bestehende Galmei enthält 52% Zink, während bei dem fremde Carbonate enthaltenden Galmei der Zinkgehalt bis unter 40% herabgeht. Der Cadmiumgehalt kann bis zu mehreren Procenten hinaufgehen.

Der Galmei findet sich in Europa in Deutschland (Oberschlesien, Rheinland, Westphalen, Baden), Oesterreich-Ungarn (Kärnthen), Belgien, Russland (Polen), Griechenland (Laurion), Italien, (Sardinien), Spanien (Provinz Santander, Granada, Carthagena, Almeria, Castillon), in Amerika in den Vereinigten Staaten (Missouri, Virginien, New-Yersey, Tennessee, Arkansas, Pennsylvanien), in Afrika in Algier.

Dem Galmei sind gewöhnlich Thon, Brauneisenstein, Rotheisenstein, Bleiglanz, Dolomit und Kalkstein beigemengt.

Der sog. weisse Galmei enthält als Hauptgemengtheil Thon, der sog. rothe Galmei dagegen Eisenoxyd, Eisenhydroxyd und Manganoxyd.

Kieselzinkerz, Kieselgalmei, Calamin oder Hemimorphit ($Zn_2\,Si\,O_4 + H_2\,O$).

Dieses Erz enthält 53,7% Zink und ist häufig dem edlen Galmei beigemengt. In grösseren Mengen findet es sich in Altenberg bei Aachen, in Sardinien (Iglesias), Spanien und in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (New-Yersey, Pennsylvanien, Missouri, Wisconsin).

Willemit oder Hebetin ($Zn_2\,Si\,O_4$).

Dieses Erz ist ein wasserfreies Zinksilicat und findet sich mit Kieselzinkerz gemengt in grösseren Mengen in Altenberg bei Aachen und in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (New-Yersey). Es enthält 58% Zink.

Digitized by Google

Zinkblüthe oder Hydrozinkit ($Zn CO_3 + 2 Zn H_2 O_2$)
enthält 57,1 % Zink und findet sich in geringen Mengen auf vielen Zinkerzlagerstätten. In grösseren Mengen kommt die Zinkblüthe in der Nähe von Santander in Spanien vor.

Rothzinkerz oder Zinkit ($Zn O$)
enthält im reinen Zustande 80,2 % Zink. Dieses Erz ist durch Eisenoxyd roth gefärbt und enthält auch stets Manganoxyd. Der Mangangehalt geht bis zu 12 %. Es findet sich in grosser Menge im Staate New-Yersey der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

Franklinit $3 (Fe Zn) O + (Fe Mn)_2 O_3$
enthält 11 bis 21 % Zink und findet sich zusammen mit Rothzinkerz im Staate New-Yersey in Nord-Amerika.

Zinkhaltige Hüttenerzeugnisse.

Ausser den Erzen bilden auch zinkhaltige Hüttenerzeugnisse das Material für die Zinkgewinnung. Als solche sind anzuführen der sog. Ofengalmei (das sind Zinkoxyd enthaltende Ofenbrüche, welche sich bei der Zugutemachung zinkhaltiger Blei-, Kupfer-, Silber- und Eisenerze bilden), zinkhaltiger Flugstaub, Zinkstaub, zinkhaltige Krätzen, geröstete zinkhaltige Silbererze. Als Nebenerzeugniss gewinnt man das Zink aus Zink-Silber-Legirungen, Zink-Blei-Silber-Legirungen und Zink-Kupfer-Blei-Silber-Legirungen.

Die Gewinnung des Zinks.

Die Gewinnung des Zinks aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen lässt sich

1. auf trockenem Wege;
2. unter Zuhülfenahme des nassen Weges bis zu einem gewissen Grade (vereinigter trockener und nasser Weg);
3. unter Zuhülfenahme des elektrometallurgischen Weges bewirken.

Metallisches Zink erhält man nur auf dem trockenen und elektrometallurgischen Wege. Auf nassem Wege kann man, da das Zink aus seinen Lösungen durch die bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Metalle nicht als Metall ausgeschieden werden kann, nur Verbindungen des Zinks (Zinkoxyd) herstellen, aus welchen das Metall auf trockenem Wege ausgeschieden werden muss. Der nasse Weg der Zinkgewinnung kann daher nur als Hülfsprozess für den trockenen Weg in Betracht kommen.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Zinks aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen auf trockenem Wege geschieht, soweit das Zink nicht schon als Oxyd, Silicat oder als Legirung in den Erzen bzw. Hütten-Erzeugnissen vorhanden ist, durch Ueberführung desselben in den Verbindungszustand des Oxyds und durch Reduction des Oxyds bzw. Silicats mit Hülfe von Kohle. Hütten-Erzeugnisse, welche Gemenge von Zinkoxyd und metallischem Zink darstellen, werden direct der Reduction unterworfen. Aus Legirungen mit Metallen, welche weniger flüchtig sind als das Zink, wird dasselbe einfach abdestillirt.

Die directe Gewinnung des Zinks aus Schwefelzink durch Erhitzen dieser Verbindung mit Kohle und Kalk hat sich nicht bewährt.

Die Gewinnung des Zinks auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege bewirkt man durch Ueberführung des Zinks aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen in die Form wässeriger Lösungen, die Ueberführung des Zinks der Lösungen in Zinkoxyd und die Reduction des letzteren durch Kohle.

Die Gewinnung des Zinks auf elektrometallurgischem Wege geschieht durch Ueberführung des Zinks aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen in die Form wässriger Lösungen und durch Ausscheidung des Zinks aus denselben mit Hülfe des elektrischen Stromes.

Ist das Zink in der Gestalt von Legirungen vorhanden, so verwendet man dieselben als Anoden des Stromkreises.

Von den gedachten Methoden der Zinkgewinnung wendet man bislang grundsätzlich den trockenen Weg an, sobald die Erze bzw. Hütten-Erzeugnisse einen hinreichenden Zinkgehalt besitzen. Trotz der grossen weiter unten zu besprechenden Mängel desselben ist es bis jetzt nicht gelungen, ihn mit Vortheil durch den vereinigten nassen und trockenen oder durch den elektrometallurgischen Weg zu ersetzen.

Der vereinigte trockene und nasse Weg ist versuchsweise auf arme Erze angewendet worden, hat sich aber wegen einer Reihe von Mängeln und hoher Kosten bis jetzt nicht Bahn zu brechen vermocht. Er ist nur in solchen Fällen zur definitiven Anwendung gelangt, in welchen es sich nicht um die Gewinnung von metallischem Zink, sondern um die Trennung des Zinks von anderen werthvollen Metallen oder Metallverbindungen und um die Gewinnung desselben als Nebenerzeugniss in der Form von verkäuflichen Verbindungen desselben (Zinksulfat, Zinkchlorid, basisches Zinkcarbonat, Zinkoxyd) handelt. Es ist indess nicht völlig ausgeschlossen, dass er auch bei der eigentlichen Zinkgewinnung als Hülfsprozess des trockenen Weges zur Herstellung von zinkreichen Verbindungen aus zinkarmen Erzen oder Hütten-Erzeugnissen Anwendung finden kann.

Der elektrometallurgische Weg ist für eigentliche Zinkerze (welche ausser dem Zink kein anderes gewinnbares Metall enthalten) bis jetzt nur versuchsweise und mit wechselndem Erfolge zur Anwendung gelangt. Wenn auch die technische Ausführbarkeit desselben für derartige

Digitized by Google

Erze durch eine längere Betriebsperiode nachgewiesen ist, so ist es doch zur Zeit noch fraglich, ob er dem trockenen Wege überlegen ist.

Für Legirungen, welche lösliche Anoden des Stromkreises bilden, lässt er sich mit Vortheil anwenden. Auch steht er zur Gewinnung des Zinkgehaltes aus Kiesabbränden seit kurzer Zeit in Anwendung, und wird in der nächsten Zeit zur Gewinnung des Zinks aus Gemengen von silberhaltigen Zink- und Bleierzen, welche sich durch Aufbereitung nicht vollkommen trennen lassen, benutzt werden (Broken-Hill).

Reinigung des Zinks.

Das auf trockenem bzw. auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege gewonnene Zink ist in den meisten Fällen noch durch fremde Elemente (Blei, Eisen) verunreinigt, welche die technische Verwendung desselben in der oben dargelegten Weise beeinträchtigen. Es bedarf daher vor der Verwendung einer Reinigung von denselben, des sog. Raffinirens. Das Raffiniren wird auf trockenem Wege ausgeführt.

Die Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege.

Die Gewinnung des Zinks aus Erzen.

Die bis jetzt übliche Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege aus Erzen beruht auf der Eigenschaft von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern, aus Zinkoxyd und Silicaten des Zinks in hoher Temperatur das Zink im metallischen Zustande auszuscheiden. Die in neuerer und neuester Zeit gemachten Vorschläge, die Zerlegung des Schwefelzinks durch Eisen zu bewirken (Englisches Patent No. 5029 vom Jahre 1887; Deutsches R. Patent Biewend No. 81358 vom 7. August 1894) sind bis jetzt noch nicht zur Ausführung gelangt.

Die Erze, welche den Gegenstand der Zinkgewinnung bilden, sind Zinkoxyd (Rothzinkerz, Franklinit), Silicate des Zinks (Kieselzinkerz, Willemit), Carbonate des Zinks (Galmei, Zinkblüthe) und Schwefelzink (Zinkblende). Die aus Zinkoxyd und Zinksilicat bestehenden Erze enthalten das Zink bereits in einem für die Reduction geeigneten Verbindungszustande; die das Zink als Carbonat enthaltenden Erze lassen sich durch Brennen oder Calciniren, die das Zink als Schwefelmetall enthaltenden Erze durch oxydirende Röstung in Zinkoxyd überführen. Nun erfolgt die vollständige Reduction des Zinkoxyds erst in hoher Temperatur. Dieselbe beginnt schon unter dem Siedepunkt des Zinks, bei mässiger Rothglut, ist aber erst in heller der Weissglut sich nähernder Rothglut vollendet. Es ist daher erforderlich, die Temperatur bei der Zinkgewinnung über den Siedepunkt des Zinks zu steigern, so dass das Zink im gasförmigen Zustande ausgeschieden wird und zu flüssigem Zink condensirt werden muss.

Digitized by Google

Der chemische Vorgang bei der Zinkgewinnung aus Zinkoxyd und Zinksilicat besteht darin, dass beim Erhitzen dieser Körper mit Kohle bis zu der erforderlichen Temperatur das Zink unter Bildung von Kohlenoxyd ausgeschieden wird. Das Kohlenoxyd wirkt aber auch seinerseits auf das Zinkoxyd unter Bildung von Kohlensäure reducirend ein. Die Kohlensäure, welche ihrerseits bei Rothglut das Zink oxydirt, wird sofort nach ihrer Entstehung durch die Kohle, welche im Ueberschusse vorhanden sein muss, wieder zu Kohlenoxyd reducirt, welches letztere wieder in der gedachten Weise reducirend auf das Zinkoxyd einwirkt. Die Oxydation des Zinks durch die Kohlensäure ist daher bei der Anwesenheit einer hinreichenden Menge von Kohle ausgeschlossen. In welchem Maasse das Kohlenoxyd zur Reduction des Zinkoxyds beiträgt, ist uns bis jetzt unbekannt. Je inniger das Zinkoxyd mit Kohle gemengt ist, desto besser erfolgt die Reduction desselben.

Das dampfförmige Zink muss zu flüssigem Zink condensirt werden. Da die Zinkdämpfe durch Luft, Wasserdampf und Kohlensäure oxydirt werden, so dürfen dieselben mit diesen Gasen nicht in Berührung kommen. Die Condensation der Zinkdämpfe zu flüssigem Zink, welche den schwierigsten Theil der Zinkgewinnung ausmacht, ist nur zwischen bestimmten Temperaturgrenzen und nur dann möglich, wenn die Zinkdämpfe nicht zu stark durch andere Gase vendünnt sind. Sinkt die Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Zinks (415°), so erstarren die Zinkdämpfe zu staubförmigem Zink; übersteigt die Temperatur erheblich 550°, so bleibt das Zink gasförmig.

Sind die Zinkdämpfe mit fremden Gasen gemengt, so wird ihre Condensation zu flüssigem Zink erschwert. Bei einem gewissen Grade der Verdünnung durch fremde Gase lassen sich die Zinkdämpfe überhaupt nicht mehr zu flüssigem Zink verdichten, sondern sie erstarren bei der Abkühlung zu staubförmigem Zink.

Die Temperatur, bei welcher die durch Reduction des Zinkoxyds mit Kohle im Grossen erhaltenen Zinkdämpfe, welche durch Kohlenoxyd verdünnt sind, zu flüssigem Zink verdichtet werden können, liegt zwischen 415 und 550°.

Die Nothwendigkeit, bei der Zinkgewinnung eine den Siedepunkt des Zinks übersteigende Temperatur anzuwenden, die leichte Oxydirbarkeit der Zinkdämpfe durch Luft, Kohlensäure und Wasserdampf, und besonders die Schwierigkeit der Verflüssigung der durch andere Gase verdünnten Zinkdämpfe machen die Zinkgewinnung zu einem der schwierigsten und unvollkommensten metallurgischen Prozesse.

Die leichte Oxydirbarkeit der Zinkdämpfe erfordert die Ausführung der Reduction bei Abschluss der Luft, die für die Zinkreduction erforderliche hohe Temperatur bedingt die Verwendung eines guten feuerfesten Materials zur Herstellung der Reductions-Apparate.

Die letzteren sind zur Zeit geschlossene Gefässe (Röhren, Muffeln) aus

Digitized by Google

feuerfestem Thon mit einem verhältnissmässig geringen Fassungsraum und von beschränkter Haltbarkeit, so dass der Betrieb derselben mit einem hohen Brennstoff- und Arbeitsaufwand verbunden ist. Da es nicht gelingt, die Zinkdämpfe vollständig zu condensiren, da auch die Wände der Reductionsgefässe in einem bestimmten Grade durchlässig für Gase sind und leicht Risse erhalten, da das Material der Retorten stets eine gewisse Menge von Zink in der Form des Aluminates zurückhält und da stets gewisse Mengen von Zink in den Rückständen verbleiben, so ist die Zinkgewinnung mit bedeutenden Verlusten an Zink (im günstigsten Falle gegen 10% des Zinkgehaltes der Erze, in manchen Fällen 25 bis 30%) verbunden. Aus den dargelegten Gründen lassen sich Erze, deren Zinkgehalt unter eine gewisse Grenze herabgeht, nicht mehr mit Vortheil auf trockenem Wege zu Gute machen.

Es ist daher erklärlich, dass man schon seit langer Zeit bestrebt gewesen ist, diesen mangelhaften Prozess der Zinkgewinnung zu verbessern.

Eine Umgehung des Destillationsprozesses ist nur durch die Elektrolyse möglich, da das Zink wegen seiner elektropositiven Eigenschaften durch kein anderes der bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Metalle aus seinen Lösungen metallisch ausgefällt wird. Bis jetzt hat sich aber die Gewinnung des Zinks aus Erzen mit Hülfe der Elektrolyse dem Destillationsprozesse, wie er gegenwärtig betrieben wird, noch nicht überlegen gezeigt.

Die zahllosen Versuche, die Reduction des Zinkoxyds in Flammöfen und Schachtöfen auszuführen, haben, soweit sie sich auf die Gewinnung des Zinks im metallischen Zustande beziehen, nur negative Ergebnisse geliefert. Bei Anwendung von Flammöfen erhielt man nur Zinkoxyd. Bei Anwendung von Schachtöfen erhielt man wohl Zinkdämpfe; dieselben waren aber (auch bei Anwendung hoch erhitzter Luft) durch Kohlenoxyd und Stickstoff in solchem Maasse verdünnt, dass es nicht möglich war, dieselben zu flüssigem Zink zu condensiren. Man konnte nur staubförmiges Zink aus denselben ausscheiden. Die Schachtöfen wird man daher voraussichtlich nur zur Verarbeitung von Erzen auf zinkreiche Zwischen-Erzeugnisse (Gemenge von staubförmigem Zink mit geringen Mengen von Zinkoxyd) benutzen können, aus welchen letzteren das Zink durch Verarbeitung derselben in Retorten zu gewinnen ist.

Somit haben sich bis jetzt die Verbesserungen in der Zinkgewinnung auf trockenem Wege, abgesehen von der Röstung der Zinkblende, lediglich auf den Destillationsprozess in geschlossenen Gefässen beschränken müssen. Als solche Verbesserungen sind zu erwähnen die Einführung der Gasfeuerung, die Verbesserung des feuerfesten Materials der Destillirgefässe, die Herstellung dichter Destillirgefässe unter Anwendung von Druck, die Vergrösserung der Destilliröfen, eine bessere Condensation der Zinkdämpfe und die Entfernung der Rauchgase aus den Arbeitsräumen der Zinkhütten.

Digitized by Google

Wir haben nun bei der Zinkgewinnung, wie sie gegenwärtig betrieben wird, zu unterscheiden:

1. Die Vorbereitung der Erze für den Reductionsprozess durch Brennen bzw. Rösten derselben.
2. Den Reductionsprozess oder die Verarbeitung der gebrannten bzw. gerösteten Erze auf Zink.

1. Die Vorbereitung der Erze für den Reductionsprozess.

Die Zinkerze, welche das Zink im Zustande des Oxyds enthalten, bedürfen keiner Vorbereitung für den Reductionsprozess.

Die Silicate des Zinks bilden nur selten den Gegenstand der selbstständigen Verhüttung auf Zink, da sie sich meistens in Begleitung von Galmei finden und desshalb die nämliche Behandlung wie dieser erfahren. Finden sie sich selbstständig, so ist aus ihnen, falls sie wasserhaltig sind, das Wasser (durch Brennen) auszutreiben, da dasselbe beim Reductionsprozesse oxydirend auf das Zink einwirkt. Eine weitere Vorbereitung ist nicht erforderlich, da das Zink aus seinen Silicaten durch Kohle reducirt wird. Wasserfreie Silicate bedürfen höchstens eines Mürbebrennens.

Die das Zink als Carbonat und als Schwefelmetall enthaltenden Zinkerze, der Galmei (Zinkblüthe eingeschlossen) und die Blende müssen vor dem Reductionsprozess in Zinkoxyd übergeführt werden.

Aus dem Galmei würde sich auch ohne vorgängige Ueberführung desselben in Zinkoxyd das Zink reduciren lassen, indessen würde in diesem Falle der Reductionsprozess durch die Austreibung von Kohlensäure und Wasser aus dem Galmei und die hierdurch hervorgerufenen Wärmeverluste nicht nur in nachtheiliger Weise verzögert werden, sondern Kohlensäure und Wasserdampf würden auch oxydirend auf die Zinkdämpfe einwirken. Zur Vermeidung dieser Nachtheile ist ein Austreiben des Wassers und der Kohlensäure aus dem Galmei durch eine zersetzende Röstung, welche „Brennen“ oder „Calciniren“ genannt wird, unumgänglich nöthig. Durch das Brennen erzielt man auch den grossen Vortheil einer Auflockerung des Galmeis. Hierdurch wird die Reduction des Zinks erheblich gefördert, indem dem Kohlenoxydgas Gelegenheit gegeben ist, in das Innere des aufgelockerten Galmeis einzudringen und daselbst reducirend zu wirken.

Die Zinkblende muss, da eine directe Ausscheidung des Zinks aus derselben mit Hülfe von Kalk und Kohle bisher unmöglich gewesen ist, die vorgeschlagene Zerlegung derselben durch Eisen aber bis jetzt noch nicht zur Ausführung gekommen ist, durch eine oxydirende Röstung, welche mit einer zersetzenden Röstung zur Zerlegung des entstandenen Zinksulfats verbunden ist, in Zinkoxyd übergeführt werden.

Digitized by Google

Zerkleinern der Zinkerze.

Von den gedachten Erzen bedarf die Zinkblende zum Zwecke der vollkommenen Abröstung einer Zerkleinerung auf 1 bis 2 mm Korngrösse. Diese Zerkleinerung muss auch bei Bruchstücken von Blende eintreten, welche vor der eigentlichen Abröstung eine Vorröstung in Haufen, Stadeln oder Schachtöfen erfahren haben.

Soweit die Blende nicht von den Aufbereitungsanstalten im Zustande von Schliech angeliefert worden ist, geschieht die Zerkleinerung der Stücke, nöthigenfalls nach vorgängigem Vorbrechen derselben mit Hülfe von Brechmaschinen, durch Walzwerke oder Kollermühlen. Besonders gut und haltbar hat sich das Schwarzmann'sche Frictionswalzwerk (Oberschlesien) bewährt.

Da der Galmei in Stückform gebrannt werden kann, so bedarf er erst nach dem Brennen einer Zerkleinerung. Die belgische Zinkreductionsmethode erfordert eine weitgehendere Zerkleinerung als die schlesische Reductionsmethode. Für harte Erze (Kieselgalmei, Willemit) kommen Walzwerke, für milde Erze Kollermühlen, Kugelmühlen und Schleudermühlen zur Anwendung.

Für die durch die gedachten Apparate in die erforderliche Form gebrachten Erze haben wir nun als Vorbereitungsprozesse für die Reduction des Zinks aus denselben zu betrachten

a) das Brennen oder Calciniren des Galmeis,
b) die Röstung der Zinkblende.

a) Das Brennen oder Calciniren des Galmeis.

Durch das Brennen oder Calciniren des Galmeis bezweckt man die Entfernung von Kohlensäure und Wasser aus demselben bzw. die Ueberführung des Zinkcarbonats in Zinkoxyd und die Auflockerung des Erzes. Sind dem Galmei anderweite wasserhaltige Körper und Carbonate beigemengt, so sollen aus denselben gleichfalls Wasser bzw. Kohlensäure entfernt werden. Man erreicht diesen Zweck durch eine sogen. zersetzende Röstung d. i. durch Erhitzen des Galmeis bis zu derjenigen Temperatur, bei welcher das Zinkcarbonat in Zinkoxyd und Kohlensäure zerfällt bzw. bis zu Temperaturen, bei welchen auch die fremden Carbonate ihre Kohlensäure abgeben. Aus dem Galmei lässt sich die Kohlensäure schon bei mässiger Rothglut austreiben, während die vollständige Zersetzung des Calciumcarbonats erst in heller Rothglut erfolgt. Der Gewichtsverlust des reinen Zinkcarbonats beim Brennen beträgt bei vollständiger Entfernung der Kohlensäure und des Wassers 35,5%. Das Kieselzinkerz verliert bei vollständiger Austreibung seines Wassergehaltes 7,5% an Gewicht. Gewöhnlich hält der gebrannte Galmei noch mehr oder weniger grosse Mengen von Kohlensäure, bis 17%, zurück.

Digitized by Google

Da das durch Brennen des Galmeis hergestellte Zinkoxyd aus der Luft allmählich, der Kalk aber sehr schnell Kohlensäure anzieht, so ist es erforderlich, den gebrannten Galmei bald nach dem Brennen, kalkhaltigen Galmei aber unmittelbar nach dem Brennen der Reduction zu unterwerfen.

Das Brennen des Galmeis kann in Haufen, Stadeln, Schachtöfen und Flammöfen geschehen.

Das Brennen in Haufen und Stadeln, welches Galmei in Stückform erfordert, wird man wegen der hierdurch bewirkten unvollständigen Zersetzung des Galmeis, sowie wegen der unvollkommenen Ausnutzung der Brennstoffe grundsätzlich auschliessen.

Dasselbe ist bei Weitem kostspieliger als das Rösten der Schwefelmetalle in Haufen und Stadeln, da bei den letzteren der grösste Theil der für die Röstung erforderlichen Wärme durch die Oxydation des Schwefels geliefert wird, während die zum Austreiben von Wasser und Kohlensäure aus dem Galmei erforderliche Wärme nur durch die Verbrennung von fremdem Brennstoff erzeugt werden kann.

Das Brennen in Haufen mit Anwendung von Holz als Brennstoff steht nach Thum (Bemerkungen über Zink-Industrie B.- u. H. Ztg. 1876, No. 17, S. 138) in Nordspanien, das Brennen in Stadeln (nach demselben) in den holzarmen Gebirgen Südspaniens in Anwendung.

Grundsätzlich wird man den Stückgalmei in Schachtöfen oder Schacht-Flammöfen, den in zerkleinertem Zustande vorhandenen Galmei in Flammöfen (Heerdflammöfen) brennen.

Die Schacht-Flammöfen besitzen insofern den Vorzug vor den Schachtöfen, als in ihnen die Asche des Brennstoffs den gebrannten Galmei nicht verunreinigen kann, wie es bei der unmittelbaren Berührung der Brennstoffe mit dem Galmei in Schachtöfen der Fall ist.

Das Brennen des Galmeis in Schachtöfen.

Das Brennen des Galmeis in Schachtöfen ist mit einem verhältnissmässig geringen Aufwand an Brennstoff (3—6% vom Gewichte des Galmeis) verbunden, gestattet ein hohes Durchsetzquantum und erfordert einen geringen Arbeitsaufwand, dagegen hat es den Nachtheil der Verunreinigung des gebrannten Galmeis durch die Asche der Brennstoffe. Auch kann wohl bei zu hoher Temperatur eine Reduction von Zink eintreten.

Als Brennstoffe verwendet man magere, aschenarme Steinkohlen, aschenarme Braunkohlen, aschenarmes Koksklein, sowie Holzkohlenklein. Dieselben werden in abwechselnden Lagen mit dem Galmei in den Ofen aufgegeben. Mit dem Stückgalmei lässt sich auch eine gewisse Menge Erzklein (15—20%) aufgeben.

Die Brennöfen weichen nicht wesentlich von den Kalkbrennöfen ab. Die älteren Oefen sind ausgebaucht und besitzen ein starkes Rauhgemäuer. Neu zu erbauenden Oefen wird man zweckmässig anstatt des Rauhgemäuers einen Blechmantel geben. Ihre Höhe beträgt je nach der Natur

Digitized by Google

des Galmeis 3 bis 6 m, ihr Durchmesser 1,3 bis 3 m. Die Sohle derselben ist entweder eben oder mit einem Abrutschkegel versehen.

Das tägliche Durchsetzquantum (24 Stunden) schwankt je nach der Natur des Galmeis (und seinen Gemengtheilen) und der Grösse der Oefen. Es ist um so geringer, je reicher der Galmei an Calciumcarbonat und an Zinkblende ist. Unter günstigen Umständen kann es bei Anwendung grosser Oefen 25 bis 30 t betragen.

Der Brennstoffverbrauch schwankt gleichfalls nach der Natur und den Beimengungen des Galmeis zwischen 3 und 6% vom Gewichte des rohen Erzes.

Das Brennen des Galmeis in Schachtöfen stand bzw. steht noch in Anwendung in Moresnet, Belgien, Dortmund, Laurion, in Lehigh (Pennsylvanien), sowie im Bezirke von Iglesias in Sardinien.

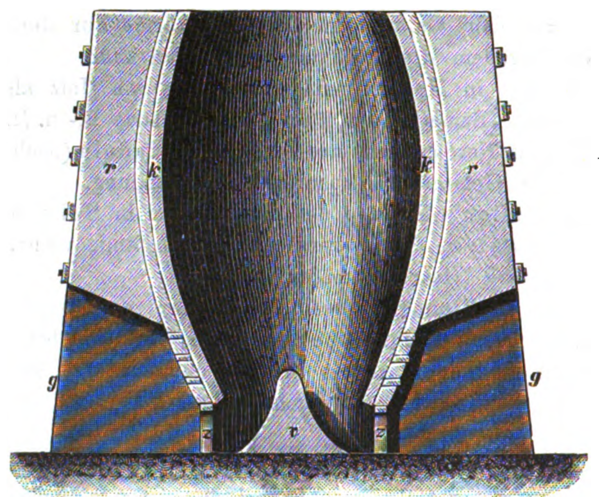


Fig. 1.

Auf dem Altenberg bei Moresnet unweit Aachen diente zum Brennen eines Gemenges von Galmei und Kieselzinkerz ein Schachtofen von der nachstehenden Einrichtung (Fig. 1)[1].

k ist der Kernschaft, r das Rauhgemäuer, v der Abrutschkegel. g sind Gewölbe (deren 4 vorhanden sind), durch welche man zu den Ziehöffnungen z gelangt. Der Schacht besitzt an der Gicht 2,2 m Durchmesser, in der Mitte 2,95 m und an den Ziehöffnungen 1,7 m. Der Abrutschkegel ist 1,05 m hoch. Die Höhe des Ofens von der Spitze des Abrutschkegels bis zur Gicht beträgt 5,35 m (Thum).

In diesen Oefen brannte man Galmei, welchem Kieselzinkerz ein-

[1]) Thum, Zinkhüttenbetrieb der Altenberger Gesellschaft. B. u. H. Ztg. 1859. S. 405. 1860. S. 4. (Kerl, Metallhüttenkunde. 1881. S. 433.)

Digitized by Google

gemengt war, mit mageren Steinkohlen und Koksklein. Die Erzlagen, welche mit den Brennstofflagen abwechselten, waren 15 cm stark. In 24 Stunden wurde 6 Male gezogen. Das Durchsetzquantum in dieser Zeit betrug 25 t. Der Brennstoff-Verbrauch belief sich auf 3 bis 4% vom Erzgewicht. Der Gewichts-Verlust beim Brennen belief sich auf 27% vom Gewichte des rohen Erzes. Aus dem gebrannten Erze wurden Kieselgalmei sowohl wie eisenschüssiger Galmei durch Klauben und Handscheidung entfernt und nach vorgängiger Zerkleinerung nochmals gebrannt.

Zu Monteponi bei Iglesias in Sardinien, wo Schachtöfen vorhanden sind, welche anstatt des Abrutschkegels einen Kegelrost besitzen[1]), verwendet man als Brennstoff Holzkohlenklein und verbraucht davon 4 bis 6% vom Gewichte der Erze.

Das Brennen des Galmeis in Schacht-Flammöfen.

Das Brennen des Stückgalmeis in Schacht-Flammöfen liefert einen Galmei, welcher nicht durch die Asche der Brennstoffe verunreinigt ist — höchstens enthält er geringe Mengen von Flugasche —; auch ist die Gefahr der Reduction und Verflüchtigung von Zink geringer als bei der unmittelbaren Berührung des Galmeis mit dem Brennstoff, dagegen erfordert es etwas mehr Brennstoff als das Brennen in Schachtöfen. Es lassen sich nur unverkohlte Brennstoffe und Gas als Heizmaterialien verwenden. Der Verbrauch an rohen Brennstoffen beträgt je nach ihrer Natur und der Art der Erze 6 bis 9% vom Gewichte der letzteren im rohen Zustande. Die Oefen sind ähnlich eingerichtet wie die Kalkbrennöfen mit Flammenfeuerung. Sie besitzen kreisrunden Horizontal-Querschnitt und sind nach unten hin zusammengezogen. Ihre Höhe beträgt 2,5 bis 5 m, der Durchmesser im oberen weitesten Theile des Schachtes $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ m, der Durchmesser im engsten Theile desselben (an der Feuerung) 0,5 bis 0,6 m. Die Zahl der Feuerungen, welche sich seitlich im unteren Theile der Oefen befinden, beträgt 1 bis 2. Das Durchsetzquantum in 24 Stunden schwankt je nach der Grösse des Ofens, der Natur der Erze und der Zahl der Feuerungen zwischen 6 und 14 t.

Derartige Oefen stehen im südlichen Spanien in Anwendung.

Die Einrichtung eines solchen Ofens mit nur einer Feuerung ist aus Fig. 2 ersichtlich[2]). S ist der Ofenschacht, R die Rostfeuerung, Z die Oeffnung zum Ausziehen des gebrannten Galmeis. Der Aschenfall A der Feuerung ist geschlossen. Die Verbrennungsluft tritt durch einen Kanal K im Mauerwerk des Ofens, in welchem sie eine Vorwärmung erfährt, unter den Rost. Das Einführen des zu brennenden Galmeis in den Ofen geschieht durch die Oeffnung O. Die Gicht des Ofens ist mit einem kegelförmigen Dach T bedeckt, welches seinerseits in eine kurze Esse W

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1886. No. 40.

[2]) Berg- u. H. Ztg. 1862. S. 360.

Digitized by Google

mündet und an seinem oberen Ende ein Register zur Regulirung des Zuges besitzt.

In einem solchen Ofen mit einer Feuerung stellt man in 24 Stunden 5 bis 8 t gebrannten Galmei bei einem Verbrauch an Steinkohlen von 8 bis 9% vom Gewichte des gebrannten Erzes her. (Der rohe Galmei verliert durch das Brennen mindestens 20% seines Gewichtes.) In einem

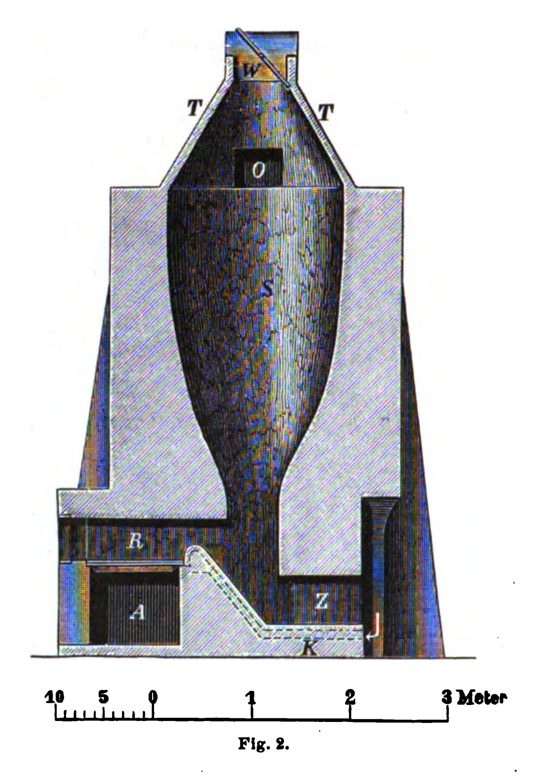


Fig. 2.

Ofen von gleicher Grösse mit zwei Feuerungen stellt man in 24 Stunden bis zu 10 t gebrannten Galmei bei dem nämlichen Steinkohlen-Verbrauch her. Die Belegschaft des Ofens in 24 Stunden beträgt 6 Mann.

Das Brennen des Galmeis in Heerd-Flammöfen.

In den Heerd-Flammöfen wird grundsätzlich nur Erzklein gebrannt. Stücke brennt man bei Weitem vortheilhafter in Schachtöfen und in Schacht-Flammöfen. Die Heerd-Flammöfen erfordern mehr Brennstoff und Arbeitsaufwand als die Schachtöfen und Schacht-Flammöfen, erreichen aber bei guter Einrichtung das Durchsetzquantum der Schacht-Flammöfen, d. i. 8 bis 10 t in 24 Stunden.

Es stehen sowohl feststehende Flammöfen als auch Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer, sowohl Flammöfen, welche unabhängig von

Digitized by Google

den Zink-Reductionsöfen (Destillir-Oefen) betrieben werden als auch Flammöfen, welche durch die Abhitze der Zink-Reductionsöfen geheizt werden, in Anwendung. Die Flammöfen, welche unabhängig von den Zink-Reductionsöfen betrieben werden, besitzen entweder Rostfeuerung oder Gasfeuerung.

Da, wo der Galmei auf den Bergwerken gebrannt wird, wie es sich empfiehlt, wenn der Brennstoff daselbst billig ist und das Erz auf weite Strecken zu den Hüttenwerken transportirt werden muss, ist man auf einen selbstständigen Betrieb der Brennöfen angewiesen. Da, wo der Galmei auf den Hüttenwerken gebrannt wird, empfiehlt es sich, das Brennen vollständig unabhängig von dem Betriebe der Reductionsöfen zu machen und die Abhitze der letzteren zur Vorwärmung der Verbrennungsluft für die Brennstoffe, event. auch (bei Gasfeuerung) für die Vorwärmung der letzteren selbst zu verwenden. Nur in solchen Fällen, in welchen nach erfolgter Vorwärmung der Verbrennungsluft (bzw. der Heizgase) die Feuergase noch eine hinreichende Temperatur besitzen, um aus dem Galmei Wasser und Kohlensäure austreiben zu können, ist ihre Verwendung zum Brennen des Galmeis angebracht.

Die unabhängig von den Zink-Reductionsöfen betriebenen Heerd-Flammöfen.

Feststehende Flammöfen.

Man wird grundsätzlich derartige Flammöfen mit Bewegung der Erze durch Handarbeit anwenden. Nur bei sehr hohen Arbeitslöhnen können feststehende Flammöfen mit Bewegung der Erze durch Maschinenkraft in Betracht kommen.

Das Brennen in feststehenden Flammöfen mit Handbetrieb.

Grundsätzlich sind für das Brennen des Galmeis Oefen mit langgestrecktem Heerde und continuirlichem Betriebe, die sog. Fortschaufelungsöfen anzuwenden. In denselben wird das Erz am kältesten Theile des Ofens (am Fuchs) eingetragen und von hier aus allmälich in bestimmten Zwischenräumen nach dem heissesten Theile des Ofens fortgeschaufelt, bis es schliesslich an der Feuerbrücke in gebranntem Zustande ausgezogen wird.

Die Oefen mit discontinuirlichem Betriebe, die sog. „Krählöfen“, in welche die ganze zu brennende Erzmasse auf einmal eingesetzt und aus welchen dieselbe nach Beendigung des Brennens auch auf einmal herausgezogen wird, sind wegen hoher Arbeitslöhne und hohen Brennstoff-Verbrauchs nicht zu empfehlen.

Fortschaufelungsöfen mit nur einem Heerde sind den Oefen dieser Art mit zwei übereinanderliegenden Heerden vorzuziehen, weil bei Oefen der letzteren Art die Arbeit auf dem oberen Heerde unbequem ist und weil bei der Reparaturbedürftigkeit eines der Heerde der ganze Ofen

Digitized by Google

ausser Betrieb gesetzt werden muss. Oefen mit zwei oder noch mehr (drei) übereinanderliegenden Heerden sind daher nur bei theurem Grund und Boden oder beim Mangel an Raum zu rechtfertigen.

Der Heerd liegt entweder horizontal oder besitzt eine gewisse Neigung (Ferraris-Ofen). Von den Fortschaufelungsöfen zur Röstung von Schwefelverbindungen des Eisens, Silbers, Kupfers und Bleis unterscheidet sich der Galmei-Brennofen dadurch, dass er eine geringere Länge und Breite als dieselben besitzt. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass bei der Röstung der gedachten Schwefelmetalle aus den letzteren selbst eine bedeutende Menge Wärme entwickelt wird, dass die für die Oxydation derselben erforderliche Luft durch die Arbeitsthüren zutritt und dass die Luft, sobald sie nicht im Uebermaasse zuströmt, in Folge ihrer Einwirkung auf die Schwefelmetalle wärmeentwickelnd wirkt. Beim Brennen des Galmeis dagegen wird weder Wärme aus dem Erze selbst entwickelt, noch ist der Zutritt von Luft erforderlich. Es sind daher im Interesse der Ausnutzung der Wärme des Brennstoffs nur so viele Arbeitsöffnungen erforderlich, als das Durchkrählen und Fortschaufeln der Erze unbedingt erheischt. Dabei ist es zwecklos dem Heerde eine übermässige Länge und Breite zu geben, weil das Austreiben der Kohlensäure immer eine verhältnissmässig hohe Temperatur erfordert und eine Wärmeentwicklung aus der Masse, wie sie ja bei Schwefelmetallen schon in der Nähe des Fuchses eintritt, überhaupt ausgeschlossen ist.

Ueber 12 bis 13 m Heerdlänge wird man nicht hinausgehen. Bei Heerden mit doppelter Sohle und einer einzigen Feuerung wird man die beiden Sohlen zusammen gleichfalls nicht länger machen. Bei Anwendung von Gasfeuerung lässt sich die Heerdlänge etwas grösser machen (14 m). So beträgt beispielsweise bei dem durch directe Feuerung geheizten Ofen mit doppelter Sohle auf den Werken der Altenberger Gesellschaft die Gesammt-Heerdlänge (oberer und unterer Heerd) 12,2 m; die gleichfalls durch directe Feuerung geheizten Oefen zu Letmathe bei Iserlohn in Westfalen, in welchen früher Galmei gebrannt wurde, hatten zwei übereinanderliegende Heerde mit einer Gesammtlänge von 8,2 m. Der durch Gas geheizte Ofen mit geneigtem Heerde von Ferraris zu Monteponi bei Iglesias in Sardinien hat eine Gesammtlänge von 13,3 m.

Die Breite des Heerdes wird man nicht viel über 2½ m machen, weil sich andernfalls das auf dem Heerde befindliche Erzklein bei einseitigen Arbeitsöffnungen nicht mehr gut durchkrählen und fortschaufeln lässt. So hatte der Heerd in Letmathe 1,88 m Breite, der Heerd der Oefen der Altenberger Gesellschaft 2,3 m. Der Gasofen zu Monteponi bei Iglesias hat 2,5 m Breite.

Die Gewölbehöhe der Arbeitskammer nimmt man zu 0,4 bis höchstens 0,6 m. Um die Hitze nach Möglichkeit auszunutzen, kann man dem Heerdgewölbe nach dem Fuchse hin eine kleine Neigung geben oder man kann den Heerd nach dem Fuchse hin im Ganzen oder in einzelnen Ab-

Digitized by Google

sätzen ansteigen lassen. Die Heerdsohle kann aus gewöhnlichen Ziegelsteinen hergestellt werden, nur in der Nähe der Feuerbrücke sind feuerfeste Steine zu verwenden.

Die Arbeitsöffnungen befinden sich in Abständen (von Mitte zu Mitte gerechnet) von 1,83 bis 2,2 m von einander.

Die Menge des Galmeis, welche in 24 Stunden gebrannt werden kann, hängt von der Art der Beimengungen, der Grösse des Ofens und

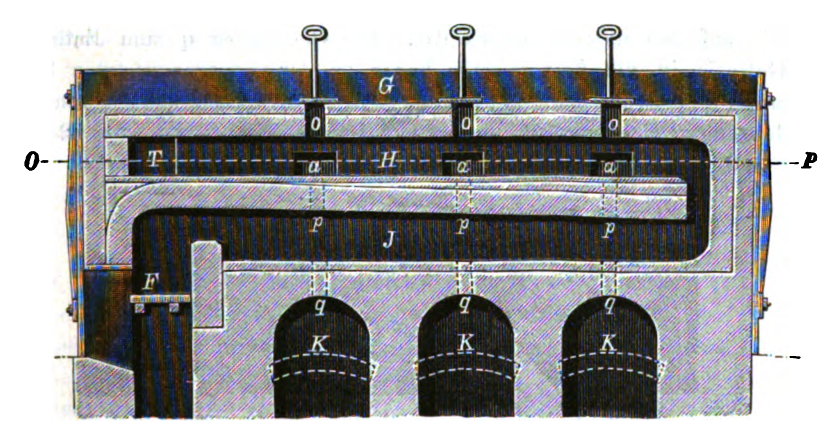


Fig. 3.

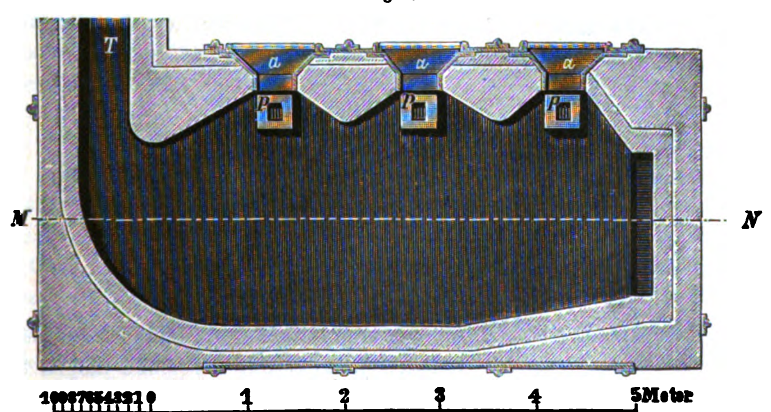


Fig. 4.

der Art des Brennstoffs ab. Sie schwankt zwischen 3 und 10 t pro Ofen. Der Brennstoff-Verbrauch schwankt zwischen 10 und 15% vom Gewichte des rohen Erzes.

Die Zahl der Arbeiter an einem Ofen beträgt 2 bis 3 in der Schicht.

Die Einrichtung eines Flammofens mit Rostfeuerung auf den Werken der Vieille Montagne ist aus den Figuren 3 und 4 ersichtlich. Der Ofen hat 2 Heerde H und J. Der Galmei wird zuerst über dem

Digitized by Google

Gewölbe G des oberen Heerdes getrocknet und dann durch die verschliessbaren Oeffnungen o auf den oberen Heerd heruntergelassen. Nach sechsstündigem Verweilen auf demselben gelangt er durch die Oeffnungen p auf den unteren Heerd, von wo er nach weiteren 6 Stunden durch die Oeffnungen q in die Gewölbe K entleert wird. F ist die Rostfeuerung, T der Fuchscanal, durch welchen die Feuergase in die Esse abziehen. a sind die durch Vorsetzbleche verschliessbaren Arbeitsöffnungen. Fig. 4 stellt den oberen Heerd mit den Oeffnungen p zum Herunterlassen des Galmeis auf den unteren Heerd dar. Die Oeffnungen q zum Entleeren des Galmeis in die Kühlgewölbe liegen an der entgegengesetzten Seite des unteren Heerdes. In 24 Stunden werden in diesem Ofen 4 Einsätze im Gesammtgewicht von 8 t bei einem Brennstoff-Aufwand von 824 bis 880 Hectoliter Steinkohlen calcinirt. (Thum l. c.)

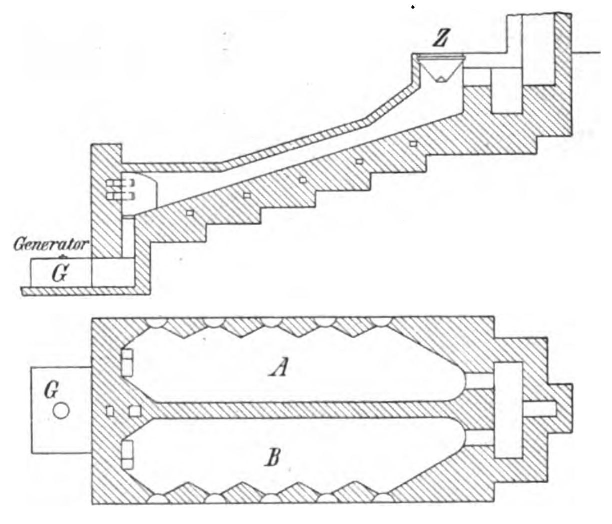


Fig. 5 und 6.

Auf der Hütte bei Cilli in Oesterreich[1]) wird feinkörniger Galmei in Fortschaufelungsöfen, von welchen je zwei mit der einen langen Seite zu einem Massiv vereinigt sind, mit je 4 Arbeitsöffnungen an der anderen langen Seite, calcinirt. Die Feuerung geschieht auf Treppenrosten mit Braunkohle. In 24 Stunden werden 7 Einsätze zu je 600 kg verarbeitet. Auf 800 kg calcinirten Galmei werden 25 kg Kohle verbraucht.

Auf Paulshütte bei Rosdzin in Oberschlesien liegen 3 Fortschaufelungsheerde übereinander, von welchen jeder seine eigene Feuerung besitzt. Jeder Heerd ist 5,45 m lang und 2,40 m breit. Auf einem Heerde werden in 24 Stunden 15 t Galmei bei einem Brennstoffaufwand

[1]) B.- u. H. Ztg. 1894 S. 31.

Digitized by Google

von 1,5 t Steinkohlen gebrannt. Zur Bedienung des Ofens in der Schicht (12 stündig) ist 1 Mann erforderlich.

Die Einrichtung eines Flammofens mit Gasfeuerung (Ferrarisofen) auf der Grube Monteponi bei Iglesias in Sardinien ist aus den Figuren 5 und 6 ersichtlich[1]). Es sind je zwei Oefen mit geneigter Sohle A und B mit der Rückwand aneinandergelegt. Der beiden Oefen gemeinschaftliche Gasgenerator G ist nach dem System Boëtius eingerichtet. Die Erze werden am oberen Ende jedes Ofens durch einen Trichter z aufgegeben und von dem oberen nach dem unteren Ende fortgeschaufelt.

In 24 Stunden werden in dem Doppelofen 20 t Erz bei einem Verbrauche an Brennstoff (Cardiff-Kohle) von 15,11% vom Gewichte des rohen Erzes durchgesetzt. Die Belegschaft beider Oefen besteht aus 5 Mann. Der Gewichtsverlust des Galmeis bei der Röstung beträgt 23%.

Das Brennen in feststehenden Flammöfen mit Maschinenbetrieb

dürfte für Galmei, falls demselben nicht grosse Mengen von Zinkblende beigemengt sind, nirgendwo in Anwendung stehen. Sie würden nur bei aussergewöhnlich hohen Arbeitslöhnen in Frage kommen können. In diesem Falle dürfte auf die Oefen von O'Harrah (Bd. I. S 74), auf den ringförmigen Ofen von Pearce (D. R. P. Kl. 40 No. 70 807 v. 28. Decbr. 1892) und auf den Hufeisenofen von Brown (siehe Blenderöstung) hinzuweisen sein, deren Leistungen bei Weitem grösser sind als die der feststehenden Flammöfen mit Handbetrieb und die Leistung des Ofens von Parkes (Bd. I S. 77).

Das Brennen in Flammöfen mit beweglichem Heerd.

Brennöfen dieser Art mit feststehenden oder beweglichen Krählen dürften wegen ihrer verhältnissmässig geringen Leistung für das Brennen des Galmeis kaum Anwendung finden. Als solche Oefen sind zu erwähnen der Ofen von Brunton (Allgem. Hüttenkunde S. 432), welcher zum Rösten von Arsenikkies enthaltenden Zinnerzen dient und der Ofen von Gibbs und Gelstharpe (Bd. I S. 230), welcher zum chlorirenden Rösten von kupferhaltigen Kiesabbränden dient.

Das Brennen in Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer.

Derartige Oefen können bei hohen Arbeitslöhnen in Frage kommen. Dieselben stellen rotirende Cylinder dar, welche entweder intermittirend oder continuirlich arbeiten.

Die Oefen mit intermittirendem Betriebe, welche mit Erfolg zum Rösten von Kupfererzen benutzt werden und deren bekanntester der

---

[1]) **Marx**, Geognostische und bergmännische Mittheilungen über den Bergbaubezirk von Iglesias auf der Insel Sardinien. Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Pr. Staate. Band XL.

Digitized by Google

Brückner-Ofen (Bd. I S. 78) ist, haben, soweit dem Verfasser bekannt ist, zum Brennen von Galmei keine Anwendung gefunden. Von den Oefen mit continuirlichem Betriebe steht der Oxlandofen im Bergwerksdistricte von Iglesias auf der Insel Sardinien mit Erfolg in Anwendung.

Die Einrichtung dieses Ofens auf der Grube Monteponi bei Iglesias ist aus den Figuren 7 und 8 ersichtlich[1]).

a ist der geneigte mit einem Futter aus feuerfesten Steinen versehene, rotirende Cylinder. bb sind auf Gleiträdern ruhende Leitkränze. c ist ein Zahnkranz, in welchen die durch eine Dampfmaschine bewegte Schnecke d eingreift und die Drehung des Cylinders bewirkt. Das Erz wird in einen Trichter aufgegeben und fällt aus demselben auf eine gusseiserne Platte, welche als Deckel des Ofens dient und auf welcher es getrocknet wird. Von hier gelangt es durch den Trichter t in das Rohr p,

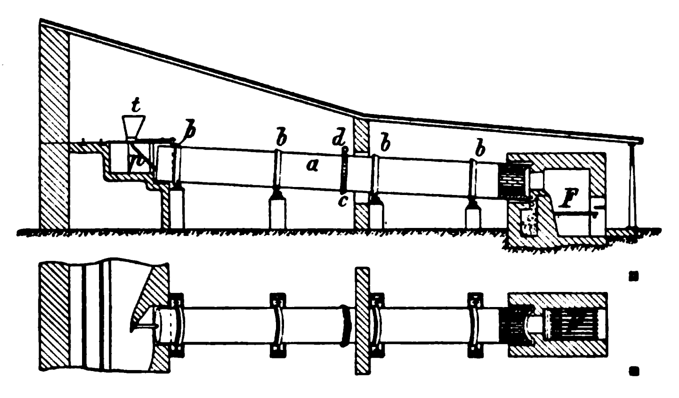


Fig. 7 und 8.

in welchem es in den Cylinder hinabrutscht. In Folge der langsamen Drehung des Cylinders — er macht in der Stunde nur 15 Umdrehungen — gelangt das Erz allmählich an das untere Ende des Cylinders, an welchem es in calcinirtem Zustande herausfällt. F ist die Rostfeuerung. Durch 4 im Cylinder angebrachte Schaufeln wird das Zusammenmengen der Erztheilchen befördert.

In 24 Stunden werden 12 t Erz bei einem Brennstoffaufwande (Cardiff-Kohlen) von 12,41% vom Gewichte des rohen Erzes gebrannt. Der Gewichtsverlust des rohen Erzes beträgt 28%. Der Ofen wird in der Schicht von 2 Arbeitern bedient.

Die durch die Abhitze der Zink-Reductionsöfen geheizten Heerd-Flammöfen.

Die Flammöfen dieser Art können sowohl mit schlesischen als auch mit belgischen Zink-Reductionsöfen verbunden werden. Bei einer Ver-

[1]) Marx l. c.

Digitized by Google

bindung mit schlesischen Zink-Reductionsöfen befinden sich dieselben zwischen zwei oder vier Reductionsöfen oder vor denselben, während sie bei der Verbindung mit belgischen Zink-Reductionsöfen auf denselben liegen. Die Flammöfen stellen überwölbte Räume von verschiedener Gestalt und Grösse der Heerdfläche dar. Ein mit einem belgischen Zink-Reductionsofen verbundener Flammofen (Calcinirraum), wie er früher zu Moresnet in Anwendung stand, ist aus den Figuren 9 und 10 ersichtlich.

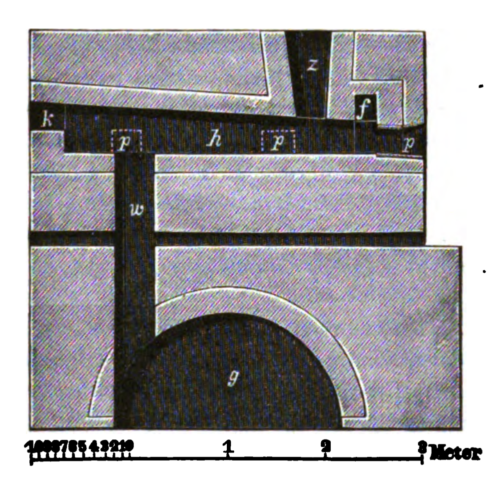


Fig. 9.

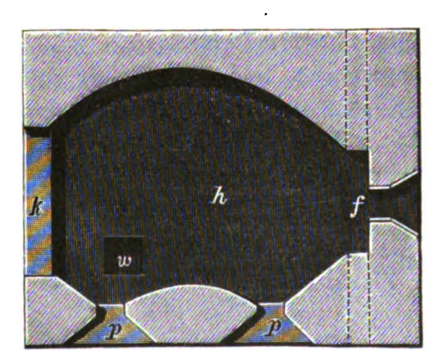


Fig. 10.

Die Feuergase des Reductionsofens treten durch den Schlitz k in den Heerdraum h ein und durch den Fuchs f aus dem letzteren in eine 7 m hohe Esse. Das Einführen der Erze in den Ofen geschieht durch die im Heerdgewölbe angebrachte Oeffnung z. Die gebrannten Erze werden durch den senkrechten Canal w in ein unter demselben angebrachtes Gewölbe g gestürzt. p sind Arbeitsöffnungen zum Durchkrählen der im Ofen befindlichen Massen. In einem derartigen Ofen werden in 24 Stunden 1,8 bis 2 t Galmei gebrannt.

Digitized by Google

Die mit den schlesischen Reductionsöfen verbundenen Brenn- oder Calcinirräume besitzen 0,94 bis 4,9 qm Heerdfläche und sind sowohl bei den alten schlesischen Zinköfen, als auch bei einigen neueren Oefen dieser Art vorhanden. Durch Abkühlung der Ofenwände sowohl, als auch durch Störung des Zuges wirken sie indess nachtheilig auf das Ausbringen an Zink ein und sind desshalb bei den neuesten Oefen entweder ganz in Wegfall gekommen oder in einiger Entfernung von denselben angebracht worden. Die Calcinirräume der verschiedenen Arten der schlesischen Oefen sind in den weiter unten befindlichen Zeichnungen derselben ersichtlich gemacht. In denselben wird nicht nur pulverförmiger Galmei, sondern auch Stückgalmei gebrannt.

Die Calcinirräume der alten schlesischen Zinköfen besitzen 4,9 qm Heerdfläche. In denselben werden in 12 Stunden 1,5 t Galmei gebrannt. In den Calcinirräumen der Essenöfen, welche 0,94 qm Grundfläche besitzen, werden in 8 Stunden 425 kg Galmei gebrannt, in den Calcinirräumen der Unterwindöfen, welche 1,56 qm Grundfläche besitzen, in 8 Stunden 700 kg Galmei.

In Lipine, wo Reductionsöfen mit Gasfeuerung und Heizschächten in Anwendung stehen, liegt in der Mitte des Ofenmassivs, nach jeder Seite hin ein kleiner Calcinirofen. Die Länge desselben beträgt 2,20 m, die Breite 0,80 m, die Höhe 0,70 m. In 24 Stunden werden 2250 bis 3000 kg Galmei gebrannt. Die betreffenden Arbeiten werden von der Belegschaft des Reductionsofens verrichtet.

Im grossen Durchschnitte hält der gebrannte oberschlesische Galmei noch 17 % Kohlensäure zurück[1]). Die letztere muss, soweit sie nicht vor der Reduction des Zinkoxyds entweicht, durch einen Ueberschuss von Kohle in den Muffeln zu Kohlenoxyd reducirt werden.

b) Die Röstung der Zinkblende.

Die Röstung der Zinkblende bezweckt die Umwandlung des Schwefelzinks in Zinkoxyd mit Hülfe von atmosphärischer Luft. Gleichzeitig sollen die übrigen in der Zinkblende enthaltenen oder derselben beigemengten Schwefelmetalle in Oxyde verwandelt werden. Der Blende beigemengte Carbonate sollen gleichfalls in Oxyde verwandelt werden. Aus beigemengten Arsen- und Antimon-Verbindungen sollen Arsen und Antimon nach Möglichkeit verflüchtigt werden.

Die Röstung ist so zu führen, dass möglichst wenig Schwefel im Röstgute verbleibt, weil Schwefelzink, sei es in der Form von bei der Röstung unzersetzt gebliebener Zinkblende vorhanden oder sei es durch Reduction von Zinksulfat bei dem Reductionsprozesse entstanden, bei der Reduction des Zinks aus dem Röstgute unzerlegt bleibt, so dass der Zinkgehalt desselben für die Zinkgewinnung verloren ist.

[1]) Steger, Eisen u. Metall. 1888. S. 67.

Digitized by Google

Die vollständige Entfernung des Schwefels aus dem Röstgute ist aber nur ausnahmsweise zu erreichen, weil sich bei der Röstung der Zinkblende die letzten Theile von Schwefel nur schwierig aus derselben entfernen lassen und weil sich bei der Röstung die Bildung von Zinksulfat, dessen vollständige Zerlegung erst in heller der Weissglut sich nähernder Rothglut möglich ist, nicht vermeiden lässt. Hierzu kommt noch, dass die Blende häufig von Körpern begleitet ist (Bleiglanz, Schwefelkupfer, Schwefelantimon, Eisen- und Mangansilicate), welche in der Hitze zum Sintern oder Schmelzen geneigt sind. Dieselben hüllen Blendetheilchen ein und entziehen dieselben dadurch der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft.

Unter diesen Umständen ist es nicht zu vermeiden, dass auch bei der sorgfältigsten Röstung geringe Mengen von Schwefel (1—2%) im Röstgute verbleiben.

Im Interesse einer möglichst vollständigen Röstung ist es erforderlich, die Blende in zerkleinertem Zustande (1 bis 2 mm Korngrösse; jedenfalls nicht unter 2 mm) der Röstung zu unterwerfen und zur Zerlegung des Zinksulfats (basisches Zinksulfat) am Schlusse derselben eine angemessen hohe Temperatur anzuwenden. Eine hohe Temperatur hat ihrerseits wieder den Nachtheil der Verflüchtigung von Zinkoxyd, der Reduction von Zinkoxyd zu Zink in Folge der Berührung desselben mit den Kohlenstofftheilchen der Flamme und der Herbeiführung von Sinterungen und Schmelzungen. Durch Einmengen von Kohle in das Röstgut lässt sich das Zinksulfat nur unvollständig zerlegen.

Bei der Röstung von pulverförmiger, lediglich aus Schwefelzink bestehender Zinkblende wird, sobald die Temperatur bis zu schwacher Rothglut gestiegen ist, der Schwefel zu Schwefliger Säure oxydirt und das an diesen Schwefel gebunden gewesene Zink wird in Zinkoxyd verwandelt. Die Schweflige Säure verflüchtigt sich zum Theil, zum Theil wird sie durch die Berührung mit glühenden Theilen der Erzmasse und mit den glühenden Ofenwänden (Contactwirkung) in Schwefelsäure verwandelt, welche letztere sich mit einem Theile des Zinkoxyds zu Zinksulfat verbindet. Es bildet sich um so mehr Zinksulfat, je niedriger die Temperatur ist und je mehr die Zinkblende mit anderen Schwefelmetallen (Bleiglanz, Kupferkies, Antimonglanz, Pyrit) gemengt ist. So wurden nach von dem Verfasser angestellten Versuchen durch Röstung eines innigen Gemenges von gleichen Theilen Zinkblende und Bleiglanz (von Broken Hill in Neu Süd-Wales) bei schwacher Rothglut 40% von dem Zinkgehalte der Blende in Zinksulfat verwandelt. Von den Schwefelmetallen begünstigt der Pyrit die Zinksulfatbildung am meisten. Durch Erhöhung der Temperatur bis zur Kirschrothglut zerfällt das Zinksulfat (neutrales Zinksulfat) in basisches Zinksulfat und in Schwefelsäure-Anhydrid bzw. in Schweflige Säure und Sauerstoff. Durch weitere Erhöhung der Temperatur bis zu hellster Rothglut wird auch das basische Zinksulfat in Zinkoxyd, Schwefelsäure-Anhydrid, sowie Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Schlapp

Digitized by Google

fand bei der Zerlegung von möglichst entwässertem Zinkvitriol durch Hitze in grossem Maassstabe, dass von der Schwefelsäure desselben gegen 30% unzersetzt als Anhydrid entwichen, während der Rest in Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt war.

Findet die Röstung in Flammöfen statt, so wirkt bei der zur Zerlegung des basischen Zinksulfats erforderlichen hohen Temperatur in den Feuergasen vorhandenes Kohlenoxyd reducirend auf das Zinkoxyd ein. Die Feuergase reissen die so entstandenen Zinkdämpfe, welche durch Luft sowohl wie durch Kohlensäure wieder oxydirt werden, mit sich fort, so dass hierdurch Zinkverluste entstehen.

Bei hinreichend lange fortgesetzter Röstung und bei Anwendung einer hinreichend hohen Temperatur ist es nach dem Gesagten möglich, das gesammte Schwefelzink in Zinkoxyd zu verwandeln. Gewöhnlich bleiben aber, wie erwähnt, in Folge der Schwierigkeit der vollständigen Zerlegung des basischen Zinksulfats, sowie der Oxydation der letzten Antheile vom Schwefel (des Schwefelzinks) kleine Mengen von Schwefel in dem Röstgute zurück.

Nach Fischer's Jahresber. 1890 S. 444 zeigte sich bei der Röstung von Zinkblende in einem aus 3 übereinanderliegenden Muffeln bestehenden Hasenclever-Ofen die Abnahme des Schwefels in Procenten des Erzes bzw. Röstgutes (von drei Erzsorten) wie folgt.

Schwefelgehalt in Procenten des Erzes bzw. Röstgutes.

	Erz No. I	Erz No. II	Erz No. III
Blende vor dem Einsetzen in den Ofen	19,2	26,8	26,5
Am Ende der 1. Muffel	17,6	19,1 —19,9	15,9 —21,4
- - - 2. -	12,0	11,2 —14,3	9,9 —12,4
- - - 3. -	3,4	1,02— 1,48	0,75— 1,06
Beim Ausziehen des Röstgutes aus dem Ofen	0,6	0,35— 1,02	—

Die Temperatur der 1. (obersten) Muffel sollte 580° bis 690°, die der beiden unteren (2. und 3.) Muffeln 750 bis 900° betragen. Enthält die Zinkblende, wie es sehr häufig der Fall ist, Schwefeleisen in isomorpher Beimischung, so entsteht bei der Röstung zuerst Eisenoxyduloxyd und Eisensulfat. Das Eisenoxyduloxyd wird bei Erhöhung der Temperatur in Eisenoxyd umgewandelt, während das Eisensulfat in Schweflige Säure, Sauerstoff und basisches Eisensulfat verwandelt wird, welches letztere bei weiter gesteigerter Temperatur in Eisenoxyd und Schwefelsäure-Anhydrid, z. Th. auch in Schweflige Säure und Sauerstoff, zerfällt. Diese Zerlegung findet weit unter der Zersetzungstemperatur des Zinksulfats statt. Die bei der Zerlegung des Eisensulfats entstandenen gasförmigen Zersetzungserzeugnisse, Schweflige Säure und Sauerstoff einer-

Digitized by Google

seits und ganz besonders Schwefelsäure-Anhydrid andererseits, veranlassen die Bildung von Zinksulfat aus Schwefelzink.

Am Schlusse der Röstung ist das Schwefeleisen in Eisenoxyd übergeführt, so dass man als Product derselben ein Gemenge von Eisenoxyd und Zinkoxyd neben geringen Mengen von Zinksulfat bzw. unzersetztem Schwefelzink erhält.

Nach Jensch (Zeitschr. für angewandte Chemie 1894 S. 50) soll der in der tot gerösteten Zinkblende enthaltene sog. „sulfidische“ Schwefel ausschliesslich an Eisen gebunden sein. Eine Abröstung auf 0,5% Schwefel (d. i. in der Form von Schwefelmetallen vorhandener Schwefel) soll daher nur bei eisenfreien oder bei an Eisen sehr armen Blenden angezeigt erscheinen.

Nun ist die Zinkblende trotz sorgfältiger Aufbereitung derselben häufig mit Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Antimonglanz, Arsen- und Schwefel-Arsenmetallen, Spatheisenstein, Schwerspath, Quarz, Kalkspath, Bitterspath sowie mit Silicaten gemengt. Auch enthält sie öfters Silber in gewinnbarer Menge.

Der Pyrit wird bei der Röstung in Eisenoxyd verwandelt. Derselbe befördert in Folge seiner leichten Oxydirbarkeit die Einleitung der Röstung und das Erglühen der Röstpost, veranlasst aber die Bildung grösserer Mengen von Zinksulfat. Bleibt bei der Röstung unzersetztes Schwefeleisen zurück, so wirkt dasselbe bei dem Reductionsprozesse nachtheilig, indem es die Wände der Destillirgefässe durchdringt. Beim Vorhandensein von Quarz kann sich in Folge der Einwirkung von reducirenden Gasen oder von Russ auf das Eisenoxyd in der hohen Rösttemperatur leicht ein Eisenoxydulsilicat bilden, welches nicht nur Theilchen der Blende einhüllt sondern auch beim Reductionsprozesse durch Bildung leichtflüssiger Doppelsilicate zerstörend auf die Wandungen der Destillirgefässe einwirkt.

Kupferkies wird bei der Röstung in ein Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd übergeführt und hat die nämlichen Nachtheile wie der Schwefelkies. Das bei der Röstung von Kupferkies gebildete Kupfersulfat zersetzt sich bei einer weit niedrigeren Temperatur als das basische Zinksulfat. Da er ausserdem wegen seines Gehaltes an Schwefelkupfer leicht zum Sintern geneigt ist, so hüllt er, sobald die Temperatur von Anfang an hoch ist, leicht Theilchen von ungerösteter Zinkblende ein.

Bleiglanz wird in ein Gemenge von Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt. Da der Bleiglanz leicht sintert, so hüllt er gleichfalls, wenn nicht die Temperatur im Anfange der Röstung niedrig gehalten wird, leicht Blendetheilchen ein. Auch befördert er die Bildung von Zinksulfat (durch Einwirkung von Schwefliger Säure und Sauerstoff sowohl als von Schwefelsäure-Anhydrid auf Zinkoxyd bzw. Schwefelzink). Das Bleisulfat, welches in der Rösthitze nicht zersetzt wird, schmilzt ebenso wie das Bleioxyd bei der zur Zerlegung des Zinksulfats erforderlichen Temperatur. Beide Körper hüllen Theile des Röstgutes ein. Bei Anwesenheit von

Digitized by Google

Quarz wird Bleisilicat gebildet, welches gleichfalls leicht schmelzbar ist und Theile des Röstgutes einhüllt. Das Bleioxyd wird, so lange es in nicht zu grosser Menge (unter 8%) im Röstgut vorhanden ist, beim Reductionsprozess (so lange die Gase in den Destillirgefässen aus Kohlenoxyd bestehen) zu Blei reducirt, welches theils mit dem Zink in die Vorlagen geht, theils in den Rückständen verbleibt. Ist es in grösseren Mengen vorhanden und sind oxydirende Gase (Luft) in den Destillirgefässen, so wird es zum Theil in Bleisilicat verwandelt. Das Bleisilicat giebt beim Reductionsprozess zur Bildung leichtflüssiger Schlacken bzw. zur schnellen Zerstörung der Wandungen der Destillirgefässe Anlass. Ausserdem wird Blei aus demselben reducirt und in das Zink übergeführt.

Antimonglanz sintert sehr leicht und hüllt Theilchen von ungerösteter Zinkblende ein. Der Schwefel desselben wird in Schweflige Säure verwandelt und befördert die Bildung von Zinksulfat. Das Antimon wird in Antimonoxyd verwandelt, welches sich theils verflüchtigt, theils antimonsaure Salze bildet. Die letzteren entstehen zum Theil durch Einwirkung des Antimonoxyds auf Sulfat. Die antimonsauren Salze bleiben grösstentheils bei der Röstung unzersetzt und erscheinen daher als solche in dem fertig gerösteten Erz.

Arsen- und Arsen-Schwefelmetalle entlassen den Schwefel als Schweflige Säure und einen Theil des Arsens als Arsenige Säure. Ein anderer Theil des Arsens bildet mit den Metallen, deren Arseniate feuerbeständig sind (Nickel, Kobalt, Eisen, Silber), arsensaure Salze. Man erhält daher als Endproduct der Röstung ein Gemenge von Metalloxyden und Arseniaten. Aus den letzteren wird bei dem Reductionsprozess Arsen reducirt und in das Zink übergeführt.

Spatheisenstein wird durch die Röstung in Eisenoxyduloxyd übergeführt, welches bei dem Reductionsprozesse die Bildung leichtflüssiger Doppelsilicate und dadurch die Zerstörung der Wandungen der Reductionsapparate veranlasst. Ist gleichzeitig Quarz im Erze vorhanden, so kann sich schon während der Röstung ein leichtflüssiges Eisensilicat bilden, welches Theilchen des Erzes einhüllt. Ein Mangangehalt des Spatheisensteins befördert in Folge der Leichtflüssigkeit des Mangansilicats die Entstehung leicht schmelzbarer Doppelsilicate.

Quarz allein wirkt nicht nachtheilig bei der Röstung, da er sich erst in der Weissglut mit dem Zinkoxyd zu Zinksilicat verbindet. Wohl aber giebt er zur Bildung leicht schmelzbarer Silicate Anlass, wenn gleichzeitig Schwefelkies, Kupferkies oder Spatheisenstein dem Erze beigemengt sind.

Schwerspath bleibt bei der Röstung unverändert. Beim Reductionsprozesse wird er zu Schwefelbaryum reducirt, welches auf die Bildung von Schwefelzink hinwirkt. (Thum, B.- u. H. Ztg. 1876 S. 154.)

Kalkspath wird theils in Kalk, theils in Calciumsulfat übergeführt.

Digitized by Google

Kalk bildet zusammen mit Eisenoxydul beim Reductionsprozess (mit der Kieselsäure der Gefässwände) leichtflüssige Doppelsilicate, welche zerstörend auf die Gefässwände einwirken. Das Calciumsulfat wird bei der Reduction des Zinkoxyds zu Schwefelcalcium reducirt und giebt dadurch Anlass zur Bildung zinkreicher Rückstände. Nach Thum (B.- u. H. Ztg. 1876 S. 154) scheinen die Sulfurete der alkalischen Erden bei Anwesenheit von freiem Zink und Kohle die Hälfte ihres Schwefels an das Zink abzugeben.

Der Bitterspath verhält sich ähnlich wie der Kalkspath.

Schwefelsilber wird in Silbersulfat verwandelt, welches im letzten Stadium der Röstung in Silber, Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt wird. Ein Theil des Silbers wird bei der hohen Rösttemperatur im letzten Theile der Röstung verflüchtigt.

Sind der Zinkblende leichtflüssige Silicate, besonders Eisen- und Mangansilicate beigemengt, so sintern dieselben im letzten Stadium der Röstung zusammen und umhüllen Blendetheilchen.

Der Gewichtsverlust bei der Röstung der Zinkblende schwankt je nach den Beimengungen derselben und der Höhe der Temperatur zwischen 12 und 20%.

Die Entfernung des Schwefels aus der zerkleinerten gerösteten Zinkblende (bei der Röstung in Flammöfen und Gefässöfen) lässt sich durch die Kaliumchloratprobe sowohl, als auch durch die Salzsäureprobe feststellen. Ein Rückhalt des Schwefels in der Form von Sulfaten dagegen lässt sich nur gewichtsanalytisch oder durch Titriren mit Chlorbaryum feststellen.

Die Kaliumchloratprobe, welche als die bequemste Probe gilt, wird so ausgeführt, dass der Arbeiter einen eisernen Löffel im Feuer des Röstofens bis zur Rothglut erhitzt und dann gegen 2 g Kaliumchlorat in demselben zum Schmelzen bringt. Auf das geschmolzene Salz streut er nun eine kleine Menge des zu untersuchenden Röstgutes. Erscheinen keine von verbrennendem Schwefel herrührende Funken, so ist die Röstung beendigt. Aber auch das Erscheinen nur weniger vereinzelter Funken gilt als Zeichen einer guten Abröstung, indem in diesem Falle der Schwefel bis auf 1% entfernt ist.

Die Salzsäureprobe besteht darin, dass man eine kleine Menge Röstgut mit reinem Zink und verdünnter Salzsäure in einem Kölbchen erwärmt. Beim Vorhandensein von Schwefel in dem Röstgute entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Die Menge desselben bzw. die Menge des vorhanden gewesenen Schwefels erkennt man an einem mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifen, welcher je nach der Menge des Schwefelwasserstoffs hellbraun bis dunkelbraun gefärbt wird. Die Schwefelmenge lässt sich durch diese Probe auf $^1/_2$ bis $^1/_4$% taxiren, wenn man die erhaltenen Färbungen mit den Färbungen vergleicht, welche Blenden von bekanntem Schwefelgehalte auf Papier hervorgebracht haben und wenn die Proben immer gleichmässig ausgeführt werden.

Digitized by Google

Die Ausführung der Röstung.

Eine gute Abröstung der Blende lässt sich nur in Flammöfen und in Muffelöfen erreichen.

Haufen, Stadeln und Schachtöfen können nur zum Mürbebrennen und zum Vorrösten der Blende benutzt werden. Der Röstung in diesen Apparaten hat daher stets eine Nachröstung in Flammöfen oder Muffelöfen zu folgen.

Die Flammöfen liefern Röstgase, deren Schweflige Säure mit Verbrennungsgasen gemengt und in hohem Grade verdünnt ist, so dass eine Verwerthung der Schwefligen Säure ausgeschlossen ist. Man wendet die Flammöfen grundsätzlich an, wenn von der Benutzung der Röstgase zur Herstellung von Schwefelsäure wegen Mangels eines Marktes für dieselbe abgesehen werden muss und wenn die Röstgase entweder in die Umgebung der Hüttenwerke entbunden werden dürfen oder durch Verfahren, welche den Betrieb nicht allzu stark belasten, unschädlich gemacht werden können.

Gefässöfen (Muffelöfen) lassen eine ebenso gute Abröstung der Zinkblende zu wie die Flammöfen und erfordern bei richtiger Ausnutzung der durch die Oxydation des Schwefelzinks erzeugten Wärme nicht bedeutend mehr Brennstoff wie die ersteren. Da die Gefässöfen Röstgase von einem solchen Gehalte an Schwefliger Säure liefern, dass dieselben zur Schwefelsäurefabrikation geeignet sind, so wendet man Gefässöfen grundsätzlich an, wenn ein Markt für Schwefelsäure in der Nähe der Hüttenwerke vorhanden ist oder wenn sich die Schweflige Säure in anderer Weise mit Vortheil verwerthen lässt. Vor der Einführung der neueren Gefässöfen standen und stehen auch noch mit Flammöfen verbundene Gefässöfen in Anwendung. In den Gefässen bzw. Muffeln dieser combinirten Oefen wird Schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrikation erzeugt, während auf dem Flammofen-Heerde derselben die Totröstung der Blende erfolgt. Sie sind zu rechtfertigen, wenn wegen beschränkten Marktes für Schwefelsäure nur ein Theil der in den Röstgasen enthaltenen Schwefligen Säure auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann.

Haufen und Stadeln lassen sich nur zum Mürbebrennen sehr fester Blenden in solchen Gegenden anwenden, in welchen eine Verwerthung der Röstgase ausgeschlossen ist und in welchen die Umgebungen der Röststätten durch Schweflige Säure beschädigt werden dürfen. In solchen Fällen ist das Brennen als eine Vorbereitung für die Zerkleinerung der Stückerze anzusehen, welcher nach geschehener Zerkleinerung die Totröstung in Flammöfen zu folgen hat.

Schachtöfen lassen sich bei gewissen, gut brennenden Blendesorten zur Vorröstung anwenden, wenn eine Verwerthung der Röstgase in beschränktem Umfange möglich ist. Nach geschehener Vorröstung ist die Stückblende zu zerkleinern und in Flammöfen tot zu rösten. Die in Pulverform vorgeröstete Blende geht direct zur Flammofenröstung. Ist dagegen eine Verwerthung der gesammten Schwefligen Säure, welche

Digitized by Google

bei der Röstung der Blende entbunden wird, möglich, so ist der combinirten Schacht- und Flammofenröstung. die Röstung in Gefässöfen vorzuziehen, da auch in diesen Oefen die bei der Oxydation des Schwefelzinks entwickelte Wärme nutzbar gemacht wird.

Wir haben hiernach zu betrachten:

die Röstung in Haufen und Stadeln,
die Röstung in Schachtöfen,
die Röstung in Flammöfen,
die Röstung in vereinigten Flamm- und Gefässöfen,
die Röstung in Gefässöfen.

Die Röstung in Haufen und Stadeln

kann nur ausnahmsweise zum Mürbebrennen von Blende in Gegenden, in welchen eine Belästigung der Vegetation durch die Dämpfe der Schwefligen Säure zu Klagen keinen Anlass giebt, in Anwendung kommen, wie es beispielsweise auf den Gruben der Lehigh-Gesellschaft zu Bethlehem in Pennsylvanien[1]) der Fall war.. Daselbst wurde Stückblende auf einem Rost aus Eisenstäben, welcher auf 2 Aussenmauern und einer Mittelmauer ruhte, zu Haufen von 8,5 m Länge, 4,6 m Breite und 2,5 m Höhe vereinigt und durch eine unter dem Roste angebrachte Holzfeuerung gebrannt. Die gebrannte Blende wurde zerkleinert und dann in Flammöfen tot geröstet.

Die Anwendung von Stadeln ist dem Verfasser nicht bekannt geworden.

Gegenwärtig dürfte die gedachte Art des Brennens kaum noch in Anwendung stehen.

Die Röstung in Schachtöfen.

Die Schachtöfen finden Verwendung zum gleichzeitigen Vorrösten und Mürbebrennen von Stückblende sowie zum Vorrösten von Blendeschlich. In beiden Fällen soll die bei der Vorröstung entweichende Schweflige Säure nutzbar gemacht bzw. auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Die vorgerösteten Massen sollen ohne Nutzbarmachung der bei der weiteren Röstung entwickelten Schwefligen Säure in Flammöfen entschwefelt werden.

Die Stückblende wird in Kilns oder Kiesbrennern vorgeröstet. Zum Vorrösten von pulverförmiger Blende ist der Ofen von Gerstenhöfer zur Anwendung gelangt.

Die Röstung der Stückblende in Schachtöfen.

Als Röstöfen für Stückblende dienen Kilns oder Kiesbrenner.

Die Kilns sind höhere Schachtöfen, in welchen die zu röstenden Massen entweder auf einem Rost oder auf einer ebenen oder sattelförmigen Sohle ruhen (s. Allg. Hüttenkunde S. 342, Metallhüttenkunde Bd. I S. 52).

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1872 S. 53, 61.

Digitized by Google

Sie unterscheiden sich von den Kiesbrennern durch ihre grössere Höhe (1,5 bis $4^1/_2$ m) und halten in Folge dessen die Temperatur besser zusammen als die Kiesbrenner. Sie eignen sich daher besonders zur Röstung von Blenden, welche arm an Schwefel (Kiesen) sind. Der Schacht besitzt einen rechteckigen oder quadratischen Horizontalquerschnitt (1—1,5 m breit i. L. und $1^1/_2$—2,5 m lang i. L.). Sobald die Blende entzündet ist, brennt sie in Folge der bei der Oxydation ihrer Bestandtheile entwickelten Wärme von selbst fort und liefert die zur Unterhaltung der Röstung erforderliche Temperatur. Die Entfernung des Schwefels gelingt im günstigsten Falle bis auf einen Rückhalt von 6 bis 8% im Röstgute. Die Menge des in 24 Stunden in einem Schachte durchgesetzen Erzes beträgt im Durchschnitte 1 t.

In den Kilns zu Freiberg, deren Einrichtung im Bd. I S. 52 beschrieben ist, werden in 24 Stunden in einem Schachte 1,2 t Blende von 30% Schwefelgehalt bei 4 maligem Ausziehen des Röstgutes auf 8% Schwefel abgeröstet. Das Röstgut wird gemahlen und dann in Flammöfen auf 1% Schwefel abgeröstet.

Die Kiesbrenner sind niedrige Schachtöfen, bei welchen die zu röstenden Erze auf einem aus drehbaren Roststäben bestehenden Roste liegen. Dieselben sind im Bd. I (Metallhüttenkunde) S. 48 ff. beschrieben und durch Figuren erläutert. Sie eignen sich zur Vorröstung von gut brennenden Blenden und gestatten eine kleinere Stückgrösse (Bohnen- bis Walnussgrösse) als die Kilns. Die Abröstung des Schwefels erfolgt bis auf 6 bis 8% im Röstgute.

In Letmathe bei Iserlohn[1]) standen Kiesbrenner von 1,9 bis 2 m Länge und Breite und 1,30 bis 1,35 m Höhe mit je einer Arbeitsöffnung an den beiden freien Seiten in Anwendung. (Mehrere Oefen waren zu einem Massiv verbunden.) In einem Schachte wurde in 24 Stunden 1 t Zinkblende auf 7% Schwefel im Röstgute abgeröstet. Das Röstgut wurde in Flammöfen tot geröstet.

In Lipine stehen (1895) Kiesbrenner in Anwendung, deren Höhe von der Hüttensohle aus 2,8 m beträgt. Der Schacht ist quadratisch und hat 1,25 m Seite. Es sind bis zu 26 Oefen zu einem Massiv verbunden. Die Höhe der Blendeschicht über dem Roste beträgt 0,4 m. In 24 Stunden werden 500 kg Blende von 25% Schwefel auf 10% Schwefel abgeröstet. Die Röstgase besitzen 6 Vol.-Procent Schweflige Säure. 1 Arbeiter bedient in der 12 stündigen Schicht 10 Oefen. Die geröstete Blende wird durch Walzen zerkleinert und dann in Flammöfen tot geröstet.

Auf Reckehütte bei Rosdzin in Oberschlesien stehen (1895) Kiesbrenner von 1 m Weite und 1 m Tiefe des Schachtes, deren Gesammthöhe 2,50 m beträgt, in Anwendung. Die zu röstende Blende besitzt Nussgrösse und einen Schwefelgehalt von 24 bis 33%. Die Höhe der

[1]) Kerl, Metallhüttenkunde S. 439.

Digitized by Google

Blendeschicht über dem Roste beträgt 60 cm. In 24 Stunden werden in einem Schachte 350 kg Blende auf 7% Schwefel abgeröstet. Der Gehalt der Röstgase an Schwefliger Säure beträgt gegen 7 Vol.-Procent. Es sind 23 bis 30 Schächte zu einem Massiv vereinigt. Die Zahl der Arbeiter an einem derartigen Massiv beträgt 2 Mann mit 2 Gehülfen am Tage. Die geröstete Blende wird auf Walzenmühlen gemahlen und dann in Fortschaufelungsöfen tot geröstet. Die Leistung einer Walzenmühle in 12 Stunden beträgt 100 t.

Die Röstung der zerkleinerten Blende in Schachtöfen.

Soweit dem Verfasser bekannt, sind für die Röstung der pulverförmigen Blende bis jetzt nur die Gerstenhöfer'schen Oefen zur definitiven Anwendung gelangt. Diese besonders für kiesige Blenden geeigneten

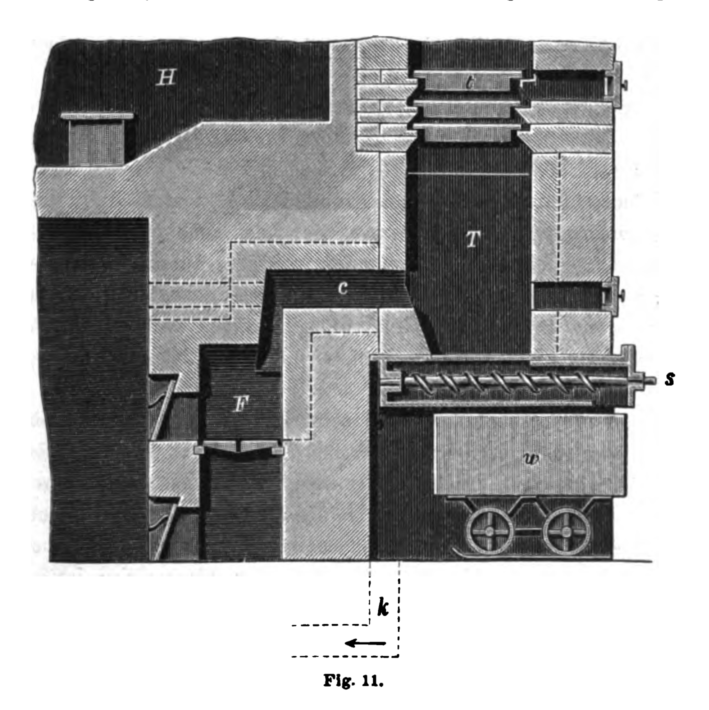


Fig. 11.

Apparate sind in Bd. I (Metallhüttenkunde) S. 56 des Näheren beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Sie erfordern, wenn das Ergebniss der Röstung günstig ausfallen soll, eine starke Zerkleinerung der Blende, womit wieder der Nachtheil einer starken Flugstaubbildung verbunden ist. Aber auch im günstigsten Falle lässt sich der Schwefel nicht unter 5 bis 6% im Röstgute abrösten, so dass auch hier eine Nachröstung in Flammöfen geboten ist. Zum Zwecke der Nachröstung lässt sich auch der Gerstenhöfer'sche Ofen durch Anbringen einer seitlichen Feuerung im

Digitized by Google

unteren Theile desselben in einen Flammofen (Schacht-Flammofen) umwandeln. In diesem Falle lassen sich aber die Röstgase nicht mehr zur Schwefelsäure-Fabrikation verwenden, so dass die Anwendung von Heerd-Flammöfen (Fortschaufelungsöfen) zum Totrösten der Blende vorzuziehen ist. Die Einrichtung einer mit dem Gerstenhöfer'schen Ofen verbundenen Hülfsfeuerung ist aus der Figur 11 ersichtlich. T ist der untere Theil des Schachtes mit den Erzträgern t. F ist die Rostfeuerung, von welcher die Feuergase durch den Canal c in den Schacht gelangen. H ist ein Theil der Flugstaubkammer. s ist eine Schnecke zum Entleeren des Röstgutes in den Wagen w. k ist ein Canal, welcher die aus den Rückständen entweichende Schweflige Säure in die Esse führt.

In 24 Stunden lassen sich in einem Gerstenhöfer-Ofen 1 bis 2 t Blende abrösten.

Er hat den Nachtheil einer ganz erheblichen Flugstaubbildung und ist aus diesem Grunde nur auf wenigen Werken zur definitiven Anwendung gelangt. Er steht für Blenderöstung auf der Mulden-Hütte bei Freiberg und in Swansea in England im Betriebe.

Die Röstung in Flammöfen.

Die Flammöfen wendet man grundsätzlich zur Röstung der Zinkblende an, wenn von einer Verwerthung der Röstgase zur Schwefelsäure-Fabrikation oder von einer anderweitigen nützlichen Verwendung derselben abgesehen werden muss. In Culturländern darf die in diesen Oefen entbundene Schweflige Säure nur in höchst verdünntem Zustande in die Atmosphäre entbunden werden. Andernfalls ist sie unschädlich zu machen.

Die Flammöfen gestatten eine schnelle und vollständige Abröstung und erfordern weniger Brennstoff und Arbeitslohn als die Gefässöfen.

Das für eine gute Röstung erforderliche Durchrühren und Fortbewegen des Erzpulvers kann sowohl durch Handarbeit als auch durch Maschinenarbeit bewirkt werden.

Die Arbeitskammer (der Heerdraum) der Flammöfen ist entweder unbeweglich oder sie besitzt einen beweglichen Heerd, welcher während des Betriebes gedreht wird oder die ganze Kammer ist beweglich. Hiernach unterscheiden wir

feststehenden Flammöfen,
Flammöfen mit beweglichem Heerde und
Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer (rotirende Cylinder).

Die Röstung in feststehenden Flammöfen.

Von den feststehenden Flammöfen sind nur die Heerd-Flammöfen zur Anwendung gelangt.

Schacht-Flammöfen sind bis jetzt noch nicht zur Röstung der Zinkblende benutzt worden. Ob der Stetefeldt'sche Schacht-Flammofen, welcher

Digitized by Google

hinsichtlich des Brennstoff-Verbrauchs, der Bedienung und des Durchsetzquantums so vorzügliche Dienste bei der chlorirenden Röstung der Silbererze leistet (siehe Bd. I. S. 706), auch für die oxydirende Röstung der Zinkblende geeignet erscheint, ist bis jetzt noch nicht durch Versuche festgestellt worden.

Die feststehenden Heerd-Flammöfen unterscheidet man in solche mit Handbetrieb und in solche mit Maschinenbetrieb.

Die feststehenden Flammöfen mit Maschinenbetrieb wird man in Gegenden mit hohen Arbeitslöhnen anwenden, während man an Orten mit billigen Arbeitslöhnen den Flammöfen mit Handbetrieb den Vorzug vor den erstgedachten Oefen sowohl als auch vor den Flammöfen mit beweglichem Heerde und vor den Flammöfen mit beweglicher Erhitzungskammer geben wird.

Die Röstung in feststehenden Heerd-Flammöfen mit Handbetrieb.

Nur in seltenen Fällen werden die Heerd-Flammöfen durch die Abhitze der Zink-Reductionsöfen geheizt. Bei der Sorgfalt, welche auf die Röstung der Blende zu verwenden ist, sowie bei den wechselnden Temperaturen, welche die Röstung der Blende in den verschiedenen Röststadien erfordert, ist eine derartige Ausnutzung der Abhitze nicht zu empfehlen. Grundsätzlich hat man daher die Röstung der Zinkblende unabhängig vom Betriebe der Reductionsöfen zu bewirken.

Die unabhängig von den Zink-Reductionsöfen betriebenen Heerd-Flammöfen mit Handbetrieb.

Diese Oefen sind als sogen. „Fortschaufelungsöfen“ d. i. Oefen mit langgestrecktem Heerde und mit continuirlichem Betriebe einzurichten.

Die kleinen Oefen mit discontinuirlichem Betriebe (in welche die ganze zu röstende Erzmasse auf einmal eingesetzt und aus welchen sie nach beendigter Röstung auf einmal herausgezogen wird), die sog. Krählöfen sind wegen geringen Durchsetzquantums, hoher Arbeitslöhne und hohen Brennstoff-Verbrauchs nicht zu empfehlen und dürften auch wohl nirgends mehr in Anwendung stehen.

Den Fortschaufelungsöfen giebt man am besten nur einen Heerd. Die einheerdigen Oefen besitzen gegenüber den Oefen mit mehreren übereinanderliegenden Heerden die Vortheile geringerer Anlagekosten, geringerer Reparaturbedürftigkeit und der bequemeren Arbeit und Beschickung. Oefen mit mehreren übereinanderliegenden Heerden sollte man nur beim Mangel an Raum oder bei sehr hohen Kosten des Grund und Bodens anwenden. Der bei Oefen mit mehreren Sohlen erzielte Wärmegewinn ist nicht erheblich. Derselbe lässt sich auch bei Oefen mit einer Sohle erzielen, wenn man die Feuergase durch unter der Sohle gelegene gewölbte Canäle abführt und den Ofen selbst mit einem schlechten Wärmeleiter abdeckt.

Digitized by Google

Trotz der gedachten Nachtheile hat man bis jetzt die Oefen mit zwei Heerden den einheerdigen Oefen vorgezogen.

Die Länge des Heerdes richtet sich nach dem Schwefelgehalte der Blende. Da der Schwefel als Heizstoff wirkt, so kann der Heerd um so länger sein, je grösser der Schwefelgehalt der Blende ist. Erfahrungsmässig geht man indess bei einheerdigen Oefen nicht über 12 m Länge des Heerdes und bei Oefen mit zwei übereinanderliegenden Heerden nicht über 15 m Gesammtlänge der Summe der Heerde hinaus. Eine grössere Länge des Heerdes bzw. der Summe der Heerde ist ohne Nutzen für den Ausfall der Röstung, vertheuert die Anlagekosten und erfordert mehr Arbeiter.

Die Breite des Heerdes soll so gross sein, dass die Massen bequem durchgekrählt und fortbewegt werden können. Besitzt der Ofen nur an der einen langen Seite Arbeitsöffnungen, wie es bei der Blenderöstung im Interesse der Ausnutzung der Wärme vortheilhaft erscheint, so wird man nicht viel über 2,5 m Breite hinausgehen können. Hat er dagegen an den beiden langen Seiten Arbeitsöffnungen, so darf die Breite des Heerdes bis 4 m betragen. Derartige Oefen finden indess nur ausnahmsweise Anwendung, weil durch dieselben eine gleichmässige Abröstung erschwert und der Brennstoff-Aufwand vermehrt wird.

Die Zahl der Arbeitsöffnungen ist nach Möglichkeit zu beschränken, da der Ofen durch dieselben abgekühlt wird. Im Interesse einer guten Ausnutzung der Wärme giebt man daher auch dem Ofen trotz der unbequemeren Arbeit in demselben mit Vorliebe nur Arbeitsöffnungen in der einen langen Seite desselben. Erfahrungsmässig soll die Entfernung zwischen den Mittellinien je zweier benachbarter Arbeitsöffnungen im Interesse einer bequemen Arbeit im Ofen nicht über 2,5 m betragen. Auch sollen die Ausladungen zwischen den Arbeitsöffnungen so klein wie möglich sein.

Die Entfernung zwischen Heerdsohle und Gewölbe macht man nicht viel über 45 cm. Im Interesse der Ausnutzung der Feuerung giebt man wohl dem Heerdgewölbe nach dem Fuchse zu eine gewisse Neigung oder man lässt den Heerd im Ganzen oder in mehreren Terrassen nach dem Fuchse zu ansteigen.

Da sehr hohe Temperaturen für die Röstung nicht erforderlich sind, so wendet man als Regel Rostfeuerung an. Gasfeuerung wendet man nur bei schlechten Brennstoffen oder beim Mangel langflammiger Brennstoffe an.

Die Einrichtung eines einheerdigen Fortschaufelungsofens zum Rösten von Zinkblende weicht, abgesehen von den Dimensionen, nicht von der Einrichtung der in Bd. I S. 72 u. 73 beschriebenen und durch Zeichnungen erläuterten Fortschaufelungsöfen ab.

In einem einheerdigen Fortschaufelungsofen von 12 m Heerdlänge, $2^1/_2$ bis 3 m Heerdbreite, mit einer 2 m langen, 45 cm weiten Rostfeuerung lassen sich mit einer Belegschaft von 1 Arbeiter in der Schicht in 24 Stunden 3 t Zinkblende bei einem Verbrauche von 1 t Steinkohlen

Digitized by Google

abrösten[1]). Das Erz wird in Portionen von je 750 kg durch eine Oeffnung im Gewölbe in dem Fuchse des Ofens eingesetzt und in Zwischenräumen von je 6 Stunden vorgeschoben. Es liegen demnach 4 Portionen Erz im Ofen und alle 6 Stunden werden 750 kg ausgezogen. In Zwischenräumen von je 15 Minuten wird das Erz durchgekrählt.

Die mehrheerdigen Fortschaufelungsöfen besitzen in der Regel zwei übereinanderliegende Heerde. Mehr als 2 Heerde werden nur ausnahmsweise angewendet.

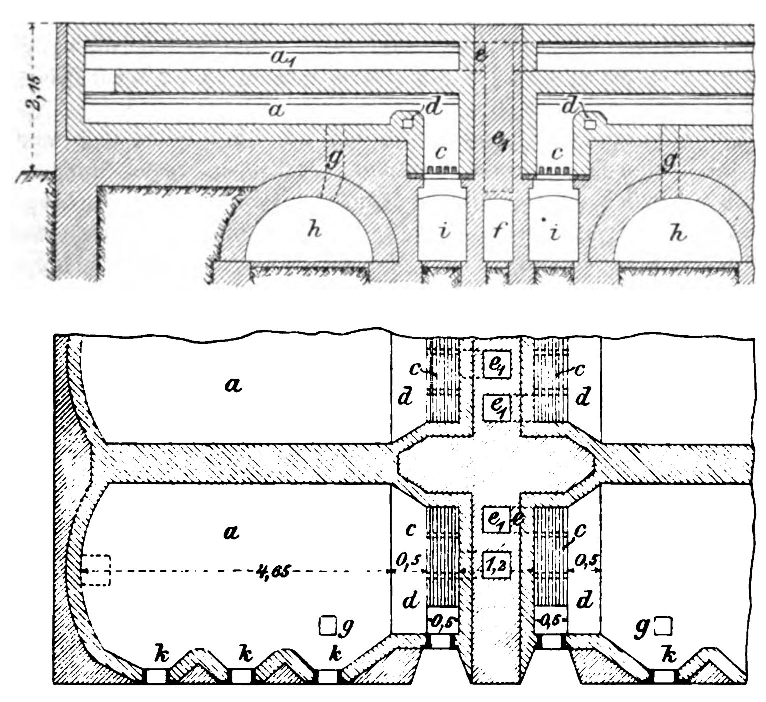


Fig. 12 und 13.

Die Einrichtung eines doppelheerdigen Fortschaufelungsofens ist aus den nachstehenden Figuren 12 u. 13 ersichtlich[2]). 4 derartiger Oefen sind zu einem Massiv verbunden. c ist der Rost, welcher 0,70 m unter der hohlen, durch Luft gekühlten Feuerbrücke d liegt; a ist der untere Heerd, a_1 der obere Heerd, deren Länge je 4,65 m und deren Breite i. L. je 2,5 m beträgt. e ist der Fuchs. Die Feuergase ziehen durch denselben in die Rauchcondensations-Canäle e_1 und dann in den Essencanal f. Zu einem Massiv von je 4 Oefen gehört eine Esse. i ist der Aschenfall. k k sind die Arbeitsöffnungen. g ist eine während der Röstung verschlossene

---

[1]) Thum, B.- u. H. Ztg. 1876. S. 202.
[2]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1877. S. 100.

Digitized by Google

Oeffnung, durch welche die abgeröstete Blende in das Gewölbe h hinabgestürzt wird.

In einem solchen Ofen röstet man in 24 Stunden 3 bis 4 t Blende mit je 1 Mann Belegschaft in der Schicht und 30% Brennstoff-Verbrauch ab. Doppelheerdige Fortschaufelungsöfen standen bzw. stehen noch, soweit sie nicht durch Muffelöfen verdrängt sind, auf den Zinkhütten in Oberschlesien, Rheinland-Westphalen und Belgien in Anwendung. Man setzt in denselben in 24 Stunden je nach ihrer Grösse 2,5 bis 6 t Erz bei einem Aufwande von 25 bis 40% Steinkohlen (je nach der Qualität derselben) durch. Bei den kleineren Oefen (mit bis 3 t Durchsetzquantum) genügt 1 Arbeiter in der Schicht, bei den grösseren Oefen sind 2 Mann Belegschaft in der Schicht erforderlich.

In Oberhausen[1]) sind die Heerde des Ofens je 6,50 m lang und 2 m breit. Der Rostquerschnitt beträgt 2 $\times$ 0,40 m. In 24 Stunden setzt man 3 t Erz mit 600 bis 700 kg fetten Kleinkohlen (11% Aschengehalt) durch. Die Entschwefelung wird auf 0,57 bis 0,83% Schwefelrückhalt im gerösteten Erze gebracht. Der Zinkverlust bei der Röstung übersteigt nicht 0,75%.

Zu Ammeberg in Schweden[2]) sind ähnlich eingerichtete Oefen, jedoch mit Gasfeuerung vorhanden. In 24 Stunden röstet man 3,100 t Blende auf 1,20 bis 1,25% Schwefel bei einem Verbrauch von 0,545 t Kleinkohlen ab. Zur Bedienung von 4 Oefen sind 20 Arbeiter in 2 12stündigen Schichten erforderlich.

Auf Münsterbusch bei Stolberg wurden in einem Ofen, dessen Heerde je 6,28 m lang und 2,82 m breit waren und auf je einer der entgegengesetzten Seiten 5 Arbeitsöffnungen besassen, in 24 Stunden 2½ t Blende in 4 Portionen mit 11 Hectolitern Steinkohlen abgeröstet. Alle 6 Stunden wurde eine Portion Röstgut aus dem Ofen ausgezogen, bzw. ein neuer Einsatz in denselben eingeführt. 3 Stunden nach dem jedesmaligen Einsetzen wurden die sämmtlichen im Ofen befindlichen Röstposten durchgekrählt.

Auf Hohenlohe-Hütte bei Kattowitz in Oberschlesien sind Oefen mit doppelter Sohle und je 5 Arbeitsöffnungen an je einer langen Seite der Sohle vorhanden. Im Ofen befinden sich gleichzeitig 3 Einsätze von je 1 t, 2 Einsätze auf dem oberen Heerde und 1 Einsatz auf dem unteren Heerde. Jeder Einsatz bleibt 5 Stunden lang auf seiner Stelle liegen, ehe er weiter geschaufelt wird. Im Ganzen bleibt er demnach 15 Stunden lang im Ofen. Alle 5 Stunden wird ein Einsatz aus dem Ofen herausgezogen und ein neuer Einsatz auf die Sohle des oberen Heerdes gebracht. In 24 Stunden werden in einem Ofen nahezu 5 t Blende auf 1% Schwefel bei 25% Brennstoff-Verbrauch vom Gewichte des rohen Erzes

---

[1]) Mahler, Ann. des Mines. 1885. Tome VII. Livre 3. p. 152.

[2]) Mahler, l. c.

Digitized by Google

abgeröstet. Die Röstgase enthalten noch 1 Volum-Procent Schweflige Säure. Sie werden zur Absorption der letzteren in auf- und absteigender Richtung durch mit Kalkmilch berieselte Thürme und schliesslich in eine 100 m hohe Esse geführt.

Auf Silesia-Hütte bei Lipine stehen (1895) doppelheerdige Fortschaufelungsöfen in Anwendung. Die Länge des Heerdes auf jeder der beiden Sohlen beträgt 5,6 m, die Breite 2 m. Die Zahl der Arbeitsöffnungen auf jeder Sohle beträgt 4 bis 5. Im Ofen befinden sich gleichzeitig 3 Einsätze zu je 650 kg. In 24 Stunden werden in einem Ofen 5100 kg Blende bei einem Verbrauche von 1200 kg minderwerthigen Kohlen geröstet. Die Bedienung des Ofens in der 12 stündigen Schicht beträgt $2^1/_4$ Mann, von welchen 2 das Rösten und Schüren bewirken, während ein Arbeiter in $^1/_4$ Schicht das Aufgeben der Blende und die Zufuhr der Kohlen besorgt.

Auf Reckehütte bei Rosdzin (Oberschlesien) stehen (1895) doppelheerdige Fortschaufelungsöfen in Anwendung, deren Heerdlänge auf jeder Sohle 6 m beträgt. Die Heerdbreite beträgt 2 m, die Zahl der Arbeitsöffnungen auf jeder Sohle 6. In 24 Stunden werden 3,5 t Blende bei einem Verbrauch von 1 t Steinkohlen-Gries abgeröstet. Die Belegschaft des Ofens beträgt 1 Mann in der 12 stündigen Schicht.

Auf der Hütte zu Cilli in Süd-Oesterreich[1]) wird ein Theil der Blende (schwefelarme Blende) in Fortschaufelungsöfen mit zwei übereinanderliegenden Heerden von je 7,5 m Länge und 2,5 m Breite, mit Arbeitsöffnungen an der einen langen Seite der Heerde geröstet. In 24 Stunden werden 3 Einsätze zu je 750 kg geröstet.

Die Abnahme des Schwefels und die Bildung von Zinksulfat bei der Röstung der Blende in einem doppelheerdigen Fortschaufelungsofen auf den Werken der Vieille Montagne bei Flône in Belgien ist aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich. In derselben bezeichnet A das ungeröstete Erz, Z das ausgezogene Röstgut, 2 bis 8 die während der Röstung nach einander genommenen Proben.

Probe	Schwefelzink %	Zinksulfat %	Zinkoxyd %
A	83	0	0
2	70,5	3,7	15,2
3	52,2	3,9	34,6
4	51,5	4,2	38,0
5	43	11	41,5
6	23,2	12,3	57,8
7	17,7	7,8	65
8	8,6	6,2	75,5
Z	1,9	5,9	81

[1]) B.- u. H. Ztg. 1894, No. 4.

Digitized by Google

Eine gleiche Zusammenstellung der Ergebnisse der Röstung der Blende in einem einheerdigen Flammofen auf den Werken der Austro-Belgischen Gesellschaft zu Corphalie in Belgien ist nachstehend aufgeführt.

Probe	Schwefelzink %	Zinksulfat %	Zinkoxyd %
A	64,5	0	0
2	58	3,4	4,6
3	38,0	7,9	19,0
4	17,5	8,4	39,0
5	10,0	2,6	50,5
Z	1,2	2,2	59,7

Oefen mit mehr als 2 Sohlen stehen zu La Salle im Staate Illinois[1]) der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in Anwendung. Die einzelnen Heerde bilden, wie bei dem Ofen von Malétra (Bd. I S. 61) alternirend übereinander angebrachte Platten, über welche das Erz von oben nach unten wandert, während die Flamme und die Feuergase den umgekehrten Weg machen. Der Ofen stellt einen Würfel von 4,5 m Seite dar und zerfällt in fünf nebeneinanderliegende getrennte Abtheilungen von je 0,9 m Breite und 4,5 m Länge. Jede dieser Abtheilungen hat 8 übereinanderliegende Sohlen, über welche das Erz in ähnlicher Weise fortbewegt wird wie bei dem Malétra-Ofen. Ein Ofen (bzw. 5 Abtheilungen) setzt in 24 Stunden 1800 kg Blende durch. In der neuesten Zeit sind in La Salle die weiter unten angegebenen Muffelöfen zur Anwendung gekommen.

Die durch die Abhitze der Zink-Reductionsöfen geheizten Heerd-Flammöfen mit Handbetrieb.

Derartige Oefen sind durch Thum in England gebaut worden, wo sie durch die Abhitze der belgischen Zink-Reductionsöfen geheizt werden. Ein derartiger Ofen mit einer Heerdsohle von 12,5 m Länge und 3 m Breite, sowie 0,6 m Entfernung der Heerdsohle vom Gewölbe, steht zu Bagilt im Betriebe und röstet in 24 Stunden 1500 bis 1600 kg Blende ab.

Diese Oefen haben den grossen Nachtheil der völligen Abhängigkeit des Röstbetriebes vom Betriebe der Reductionsöfen und sind daher nicht zur Anwendung zu empfehlen. Die Abhitze der Reductionsöfen lässt sich vortheilhafter zu anderen Zwecken (Vorwärmen der Verbrennungsluft und Gase zum Heizen der Reductionsöfen) verwenden.

Die Röstung in feststehenden Heerd-Flammöfen mit Maschinenbetrieb.

Oefen dieser Art sind die Oefen mit beweglichen Krählen zum Durchrühren der Blende. Bei der hohen Temperatur, welche die Röstung

[1]) Leob, Jahrb. 1879. Bd. 27. S. 316.

Digitized by Google

der Blende in ihrem letzten Stadium erfordert, ist es zweckmässig, die beweglichen Krähle nur im ersten Theile der Röstung (d. i. auf den oberen Heerden) anzuwenden und die Totröstung der Blende auf Heerden mit Handbetrieb zu bewirken. Da die bewegten Theile sehr bald reparaturbedürftig werden und nicht unerhebliche Kosten verursachen, so sind derartige Oefen in Gegenden mit hohen Arbeitslöhnen am Platze. Sie stehen bis jetzt trotz der Ersparniss an Arbeitslöhnen nur auf wenigen Werken in Anwendung.

Versuchsweise hat ein Ofen dieser Art, der Ofen von Ross & Welter, in Oberhausen in Anwendung gestanden[1]).

Derselbe besteht aus drei übereinanderliegenden Heerden, von welchen der unterste Heerd langgestreckt ist wie die Heerde der Fortschaufelungsöfen, während die beiden oberen Heerde kreisförmig sind. In den beiden oberen Heerden bewegen sich an einer stehenden Welle befestigte rotirende mit Zinken versehene Krählarme ähnlich wie beim Ofen von Parkes (Bd. I S. 77). Das Erz wird durch eine Aufgebevorrichtung auf den obersten Heerd aufgegeben und durch die rotirende Krählvorrichtung, welche sich in der Minute einmal umdreht, durchgerührt und allmählich auf den zweiten Heerd translocirt. Hier wird es wieder durch die Krählvorrichtung (bei einer Umdrehung in der Minute) durchgerührt und allmählich auf den untersten Heerd geschoben, wo es durch Handarbeit durchgerührt und fortbewegt wird.

Die Krählarme sind an einer Muffe angebracht, durch welche eine senkrechte hohle gusseiserne Welle hindurchgesteckt ist. Die letztere wird durch Zahnräder gedreht und überträgt ihre Bewegung auf die Muffe. Durch die hohle Welle streicht Luft zur Abkühlung derselben. In diesem Ofen, welcher durch einen Arbeiter bedient wird, soll man in 24 Stunden 3 t Blende bei einem Verbrauch von 750 kg Kohlen verarbeiten können.

Dieser Ofen dürfte mit dem der Vieille Montagne patentirten Röstofen (Deutsch. R. P. No. 24155) übereinstimmen, nur hat der letztere drei runde Heerde. Die Einrichtung des patentirten Ofens ist aus der Figur 14 ersichtlich. A sind die drei untereinanderliegenden runden Heerde; Y ist der oblonge (Fortschaufelungs-)Heerd. X ist die Rostfeuerung. Die Feuergase streichen zuerst über den Heerd Y und dann über die einzelnen runden Heerde, wie es in der Figur durch Pfeile angedeutet ist. Vom obersten Heerde ziehen sie in die Flugstaubkammer C und aus der letzteren in den Essencanal D. Das Erz wird durch den Trichter a aufgegeben und durch cannelirte Walzen auf die oberste Sohle des Ofens gestürzt, von wo es mit Hülfe des Rührwerks allmählich auf die unteren Sohlen und schliesslich auf den oblongen Fortschaufelungsheerd geführt wird. Hier wird es mit Handbetrieb durchgerührt und schliesslich im abgerösteten Zustande herausgezogen. Die Welle b des Rührwerks ist

[1]) Mahler, l. c. B.- u. H. Ztg. 1886. S. 180.

Digitized by Google

von einem gusseisernen Cylinder umgeben, welcher so an der Welle befestigt ist, dass er sich mit derselben drehen kann. In den zwischen Welle und Cylinder befindlichen Hohlraum tritt von dem Canal W aus Luft zur Abkühlung ein und verlässt denselben an seinem oberen ausserhalb des Ofens befindlichen Ende. Es lässt sich auch eine hohle Welle anwenden, in welchem Falle (wie bei dem Ofen von Ross & Welter angeführt) die Krählarme an einer aus zwei Theilen bestehenden Muffe befestigt sind. Die Muffe selbst ist mit Hülfe von Splinten an der Welle bzw. an dem gusseisernen Cylinder befestigt. Auf jeder Sohle sind zwei Krählarme e an der Welle befestigt. In dem einen derselben sind in in radialer Richtung gezahnte Zinken eingesteckt, während an dem anderen schräg gestellte Platten befestigt sind. Durch die gezahnten Zinken wird das Röstgut umgerührt; die schräg gestellten Platten des anderen Krähl-

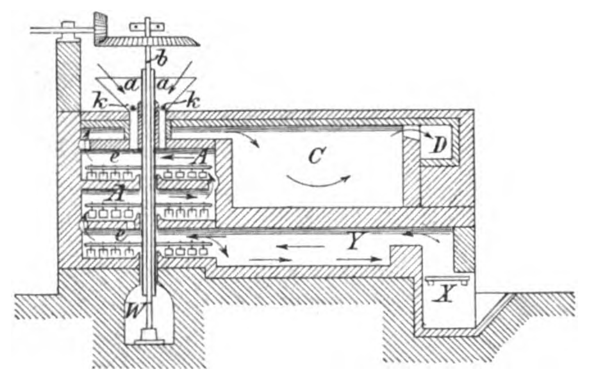


Fig. 14.

armes dagegen schieben das Röstgut je nach ihrer Stellung entweder nach der Mitte oder nach der Peripherie des Heerdes, wo es durch daselbst angebrachte Oeffnungen auf die nächste untere Sohle fällt.

In Oberhausen (Vieille Montagne) stehen gegenwärtig Muffelöfen mit beweglichen Röstkrählen in Anwendung.

Ein anderweiter Flammofen mit Maschinenbetrieb, der Ofen von O'Harra (Bd. I. S. 74), welcher sich durch seine grosse Leistungsfähigkeit und seinen geringen Brennstoff-Verbrauch auszeichnet, ist bislang nur zur Röstung von Kupfererzen und Bleierzen angewendet worden. Er dürfte sich indess auch zur Vorröstung von Zinkblende auf den oberen Sohlen eines mehrheerdigen Flammofens eignen. Die Totröstung der Blende würde in diesem Falle auf einem besonderen Heerde mit Handbetrieb zu bewirken sein.

Auch der durch grosse Leistung ausgezeichnete Ofen mit ringförmigem Heerde von Pearce, sowie der gleichfalls sehr leistungsfähige Hufeisen-Ofen (horse-shoe-furnace) von Brown sind für die Röstung

Digitized by Google

von Zinkblende unter den gedachten Bedingungen geeignet. Ganz besonders wird der Hufeisen-Ofen wegen seiner geringen Reparaturbedürftigkeit gerühmt.

Der Ofen von Pearce (D. R. P. Kl. 40. No. 70807 vom 28. Dec. 1892) ist in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika bisher mit grossem Vortheile für die Röstung von Kupfererzen angewendet worden.

Die allgemeine Einrichtung desselben ist aus der Figur 15 ersichtlich. Dieser Ofen unterscheidet sich vom O'Harra-Brown-Ofen dadurch, dass er nur einen einzigen ringförmigen Röstraum besitzt, und dass die beweglichen Krähle an den Armen einer rotirenden Welle befestigt sind, welche letztere sich im Centrum des von dem ringförmigen Heerde umgebenen inneren freien Raumes befindet und durch Dampfkraft bewegt wird. Die Feuerungen sind an der Aussenseite des Ofens angebracht. Der Fuchs befindet sich in dem Gewölbe über dem ringförmigen Heerde. Das Austragen des Röstgutes geschieht durch einen Schlitz in der Sohle

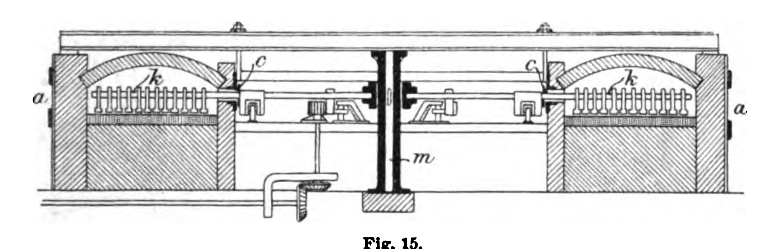


Fig. 15.

des Heerdes. m ist die stehende Welle mit den an derselben befestigten Rührarmen, an welchen sich die Röstkrähle k befinden. c ist der in der Innenwand des Ringheerdes ausgesparte Schlitz, durch welchen die Rührarme in den Heerdraum hineinreichen. Der Schlitz kann durch einen mit den Rührarmen sich drehenden Ring geschlossen werden. Die Leistungsfähigkeit dieses Ofens wird sehr gerühmt. Dabei ist er billiger herzustellen als der O'Harra-Ofen.

Der Brown'sche Hufeisenofen, welcher in der allerneuesten Zeit zum Abrösten von Blende auf einigen Werken der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in Anwendung steht, ist ein unterbrochener Ringofen, welcher in seiner Gestalt einem Hufeisen ähnelt.

Die Einrichtung dieses Ofens, welcher von der Firma Fraser und Chalmers in Chicago angefertigt wird, ist aus den Figuren 16 bis 22 ersichtlich (die eingeschriebenen Zahlen sind metrisches Maass). Figur 16 stellt den Grundriss dar; Fig. 17 ist ein Verticalschnitt durch den eigentlichen Ofen; Fig. 18 ist ein Verticalschnitt durch den Heerdraum und Essencanal, Fig. 19 ein Verticalschnitt durch Essencanal und Fuchs; Fig. 20 ist ein Verticalschnitt durch die Rostfeuerung und den Heerdraum; Fig. 21 ist ein Verticalschnitt durch den Ofen an seinem hinteren Ende,

Digitized by Google

wo das Austragen des Erzes stattfindet; Fig. 22 ist ein Verticalschnitt durch das vordere Ende des Ofens, an welchem das Aufgeben des Erzes stattfindet.

Wie aus dem Grundrisse des Ofens ersichtlich ist, nimmt der Arbeits- oder Heerdraum desselben gegen $^4/_5$ der ringförmigen Fläche desselben ein. $^1/_5$ dieser Fläche liegt zwischen den beiden Enden des Ofens. Der

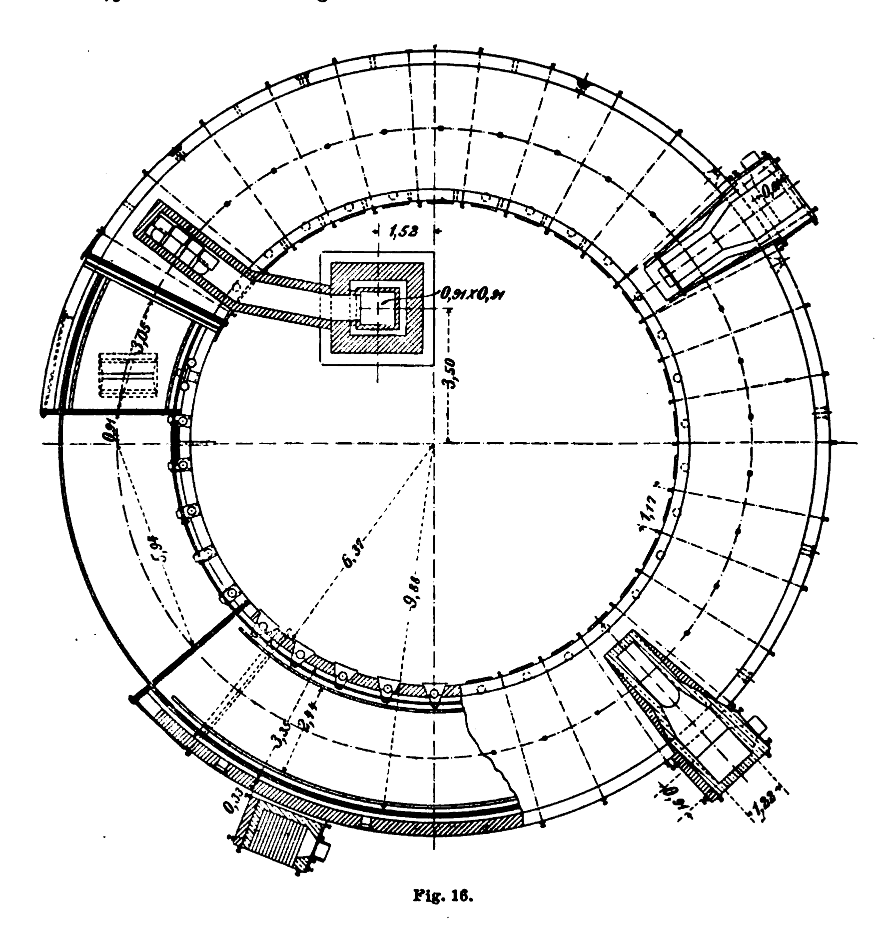


Fig. 16.

über derselben befindliche Raum ist frei und dient dazu, die denselben passirenden Röstkrähle abzukühlen. Zu beiden Seiten des Heerdraumes laufen ringförmige Abtheilungen hin, welche durch einen breiten Spalt mit dem ersteren in Verbindung stehen. In der nach dem Centrum des Ofens gekehrten Abtheilung liegt eine Schiene, auf welcher mit den Röstkrählen verbundene Wagen laufen. In der äusseren Abtheilung befindet sich eine Führung aus feuerfestem Thon, auf welcher Wagen mit breiten Rädern laufen, die ihrerseits ebenfalls mit den Röstkrählen verbunden sind. Die

Digitized by Google

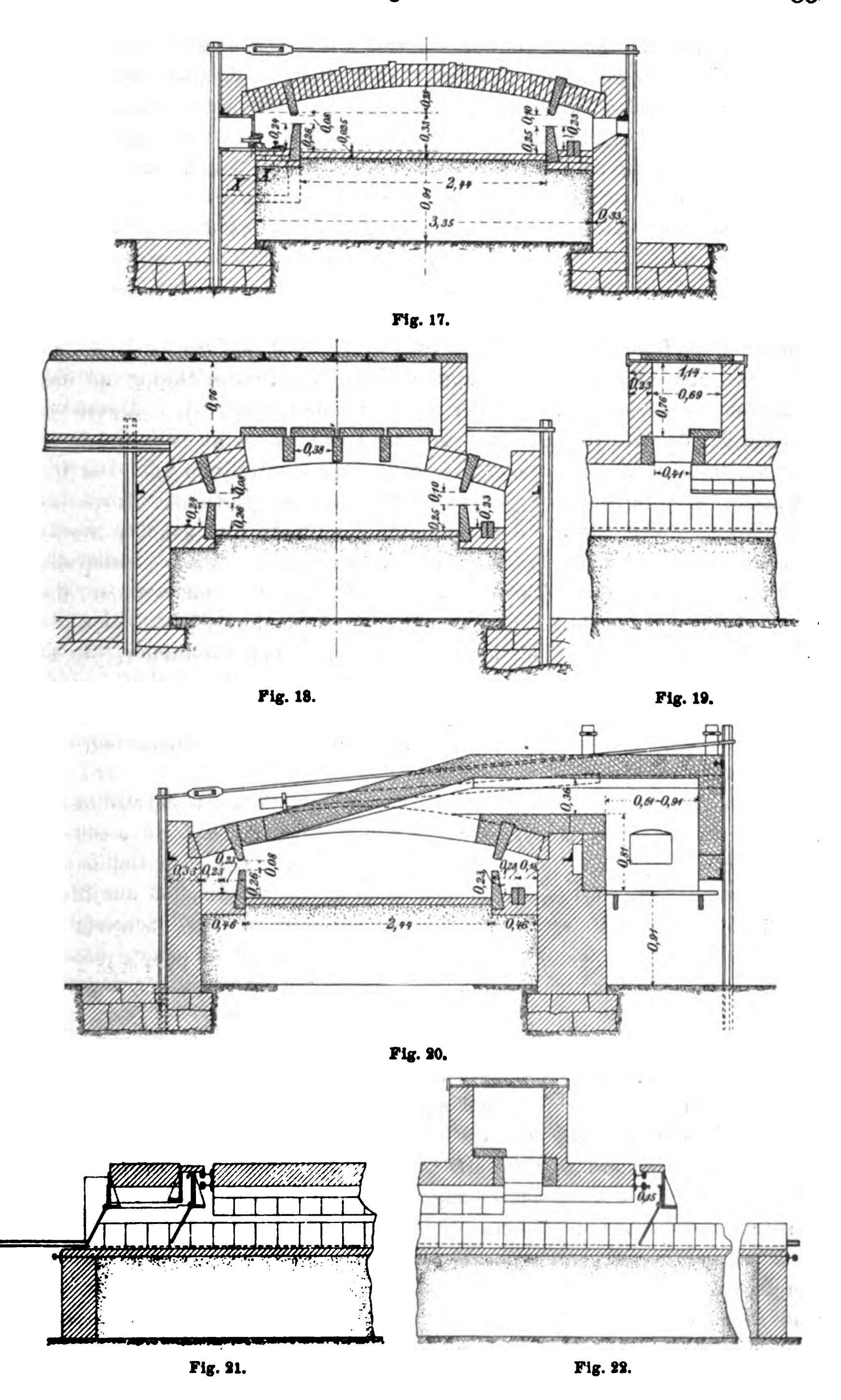


Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 22.

Digitized by Google

Bewegung der Räder bzw. der Röstkrähle geschieht durch ein im Kreise laufendes Kabel ohne Ende, welches durch Leit- und Spannscheiben in seiner Bahn gehalten wird. Die Rostfeuerungen, deren 3 vorhanden sind, befinden sich an der äusseren Peripherie des Ofens. Die Feuergase treten aus dem Feuerraum in einen kurzen horizontalen Canal und aus dem letzteren durch eine Oeffnung im Gewölbe des Heerdraumes in den letzteren selbst (Fig. 20). Sie durchziehen vereinigt den Heerdraum und treten am Ende desselben in der Nähe der Aufgabevorrichtung für das Erz durch mehrere im Gewölbe des Ofens angebrachte Füchse in den Essencanal, welcher sie in die in der Mitte des vom Ofen umschlossenen Raumes errichtete Esse führt (Fig. 18, 19 u. 16).

Das Erz wird durch eine automatische Aufgabevorrichtung an dem Fuchsende des Ofens aufgegeben (Fig. 22 und Fig. 16). Durch die Röstkrähle, deren sich stets zwei im Ofen befinden, wird es vorwärts geschoben und am anderen Ende des Ofens ausgetragen (Fig. 21). Der Ofen ist an beiden Enden durch je zwei in Scharnieren hängende Thüren aus Eisenblech, welche durch die Bewegung der Röstkrähle gehoben werden und dann von selbst wieder niederfallen, geschlossen. Diese Thüren sind in kurzen Abständen von einander angebracht (Fig. 21), und zwar so, dass die eine Thüre den Ofen schliesst, ehe sich die andere öffnet. Hierdurch wird der Eintritt kalter Luft an den Enden des Ofens verhindert. In der äusseren Wand des Ofens sind in bestimmten Abständen Spählöcher angebracht, durch welche gleichzeitig die Oxydationsluft in den Heerdraum gelangen kann. Der Kraftbedarf zum Betriebe des Ofens wird zu $1^1/_2$ Pferden angegeben.

Für Blenderöstung steht dieser Ofen auf den Werken der Collinsville Zinc Co. zu Collinsville Ill. und auf den Glendale Zinc works in South St. Louis Mo. mit Erfolg in Anwendung. Auf den Collinsvillewerken werden in einem Ofen mit 4 Feuerungen in 24 Stunden aus Blende mit 30% Schwefel 10 t geröstete Blende mit 0,85 bis 1% Schwefel erhalten. Der Steinkohlenverbrauch (6 t Abfälle in 24 Stunden) daselbst ist wegen der schlechten Beschaffenheit der Kohlen nicht maassgebend.

Die Röstung in Flammöfen mit beweglichem Heerd.

Röstöfen mit beweglichem Heerde sind wegen des hohen Brennstoff-Verbrauchs und der verhältnissmässig geringen Leistung derselben im Vergleiche zu der Leistung der feststehenden Oefen nur ausnahmsweise zur Anwendung gelangt und dürften wegen der gedachten Nachtheile, sowie wegen der hohen zur Blenderöstung erforderlichen Temperatur auch kaum Aussicht auf Verbreitung haben.

Sie sind bis jetzt nur mit Vortheil zum chlorirenden Rösten der Kupfererze, welcher Prozess eine sehr niedrige Temperatur erfordert (Ofen von Gibbs und Gelstharpe Bd. I. S. 234) sowie zur Röstung von Arsenikkies enthaltenden Zinnerzen, welche gleichfalls keine hohe Temperatur er-

Digitized by Google

fordert (Ofen von Brunton, Allgem. Hüttenkunde S. 432) in Gegenden mit hohen Arbeitslöhnen angewendet worden.

Zur Röstung von Zinkblende haben Kuschel und Hinterhuber einen Ofen angegeben, welcher auf der Johannisthaler Hütte in Unterkraïn[1]) angewendet worden ist.

Derselbe stellt einen Ofen mit einem runden drehbaren Heerde und mit Krählzinken aus feuerfestem Thone, welche durch das Gewölbe des Ofens hindurchgehen und aus dem Krählarm ausgezogen werden können, während des Betriebes aber feststehen, dar. Es sind zwei Krählarme mit je 5 Krählzinken vorhanden. Die Krählzinken der beiden Arme stehen derartig, dass bei der Drehung des Heerdes die Zinken des einen Armes zwischen je zwei von den Zinken des andern Armes hervorgebrachte Furchen zu stehen kommen. Die Krählzinken sind hohl und dienen auch zur Einführung des Erzpulvers in den Ofen. Soll der Ofen beschickt werden, so öffnet man die aus dem Ofengewölbe hervorragenden oberen während des Betriebes durch Thonpfropfen verschlossenen Enden der einzelnen Zinken, hebt die letzteren in die Höhe und führt durch einen Trichter Erzpulver in dieselben ein. Durch langsame Drehung des Heerdes wird dann das Erz auf demselben vertheilt. Soll der Ofen entleert werden, so wird durch einen im Ofengewölbe befindlichen radialen Schlitz ein aus schräg gestellten Eisenplatten zusammengestelltes Gitter, wie bei dem Ofen von Gibbs und Gelsthorpe (Bd. I. S. 234) auf den Heerd herabgelassen, welcher das Röstgut in 4 an dem Rande des Heerdes angebrachte Oeffnungen bzw. in einen Raum unter dem Ofen schiebt.

Der Durchmesser des Heerdes beträgt 4 m. Die Höhe des Heerdraumes beträgt in der Mitte 525 mm, an der Peripherie 175 mm. Das auf demselben befindliche Gewölbe ist 30 cm stark. Die Heizung erfolgt durch 2 nebeneinander befindliche Rostfeuerungen, der Abzug der Feuergase durch 13 den Feuerungen gegenüber befindliche Füchse. Zur Beförderung der Röstung wird im letzten Stadium derselben Wasserdampf eingeführt. In 24 Stunden sollen in diesem Ofen 1 bis 2 t Blende bei einem Verbrauch von 1,2 t Kohlen abgeröstet werden. Die Vollständigkeit der Röstung soll zu wünschen übrig lassen.

Eine weitere Verbreitung hat dieser Ofen wegen der oben angeführten Nachtheile nicht erlangt.

Die Röstung in Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer.

Die Röstöfen dieser Art stellen rotirende Cylinder mit intermittirendem oder continuirlichem Betriebe dar und sind bis jetzt zum oxydirenden Rösten von Kupfererzen und zum chlorirenden Rösten von Silbererzen mit grossem Vortheile in Gegenden mit hohen Arbeitslöhnen angewendet worden.

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1871. S. 320. 1872. S. 200.

Digitized by Google

Zum Rösten von Zinkblende haben sie, soweit dem Verfasser bekannt ist, bis jetzt noch keine Anwendung gefunden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich auch Zinkblende in diesen Oefen abrösten lässt. Bei der langen Zeit, welche die Blende zur Abröstung erfordert und bei der hohen Temperatur, welche im letzten Stadium der Röstung erforderlich ist, dürften sich Oefen mit continuirlichem Betriebe (geneigte mit einem feuerfesten Futter versehene Cylinder aus Guss- oder Schmiedeeisen, welche eine automatische Fütterungsvorrichtung besitzen, Bd. 1. S. 79) mehr empfehlen als Oefen mit intermittirendem Betriebe (Brückner-Ofen Bd. 1. S. 78). Da es fraglich ist, ob die Röstung in einem dieser Cylinder vollständig bewirkt werden kann, so würden erforderlichen Falles mehrere Cylinder mit einander zu verbinden sein. Diese Oefen können nur in Gegenden mit hohen Arbeitslöhnen in Frage kommen.

Die Unschädlichmachung der bei der Flammofenröstung entbundenen Säuren des Schwefels.

Bei der Röstung der Zinkblende in Flammöfen, mag sie in frischem Zustande oder bereits vorgeröstet in dieselben hineingelangen, spielt die Unschädlichmachung der in den Röstgasen enthaltenen Schwefligen Säure und des gleichzeitig mit derselben in geringer Menge vorhandenen Schwefelsäure-Anhydrids eine wichtige Rolle.

In Ländern, welche der Cultur noch wenig erschlossen sind, sowie in Gegenden, welche bereits durch die Einwirkung der Röstgase auf die Vegetation verwüstet sind, werden die letzteren in unverdünntem Zustande direct in die Atmosphäre entbunden. An allen anderen Orten müssen die Röstgase unschädlich gemacht werden. Beispielsweise dürfen in Preussen, dem Hauptsitze der Zinkgewinnung nur Gase mit einem so geringen Gehalte an Schwefliger Säure, dass eine schädliche Einwirkung derselben auf die Vegetation nicht mehr zu befürchten ist, in die Atmosphäre entlassen werden.

Die Verwandlung der Schwefligen Säure in Schwefelsäure, die beste und nutzbringendste Art der Unschädlichmachung derselben, lässt sich bei den Röstgasen der Flammöfen nicht ausführen, weil dieselben die Schweflige Säure im Zustande zu grosser Verdünnung (unter 2 Volumprocenten) enthalten und weil denselben Verbrennungsgase von Brennstoffen beigemengt sind, welche bei der Schwefelsäure - Fabrikation auf die Salpetergase schädlich einwirken. Aus diesem Grunde werden gerade die Flammöfen in solchen Fällen zur Blenderöstung angewendet, in welchen die Verwerthung der Schwefligen Säure zur Herstellung von Schwefelsäure wegen mangelnden Absatzes der letzteren ausgeschlossen ist.

Die Verfahrungsarten, nach welchen die in den Röstgasen der Flammöfen enthaltene Schweflige Säure unschädlich gemacht wird, gestatten nur in Ausnahmefällen eine gleichzeitige Verwerthung derselben. In der Regel

Digitized by Google

erhöhen dieselben die Kosten der Röstung in erheblichem Maasse. Alle bisherigen Bestrebungen, die Flammofen - Röstgase nicht nur unschädlich, sondern auch gleichzeitig nutzbar zu machen, sind fruchtlos geblieben, weil sich die betreffenden Verfahren als zu theuer herausstellten. Es bietet sich daher hier für den metallurgischen Erfindungsgeist noch ein weites Feld.

Man hat die Unschädlichmachug der Schwefligen Säure bewirkt bzw. bewirkt dieselbe noch durch Verdünnen der Röstgase mit Luft, durch Absorption derselben mit Hülfe von Wasser, von Schwefelsäure von 50° B, mit Hülfe von Kalkmilch, mit Hülfe von Kalkstein und Wasser, mit Hülfe von Zinkoxyd, von basischem Zink-Carbonat, von Magnesia, von Eisenoxyd, von Ferrisulfat, von Schwefelnatriumlösung, von Schwefelcalciumlösung, von feucht gehaltenem Eisen, durch Einleiten derselben in Halden von Alaunerzen.

Die Verdünnung der Schwefligen Säure durch Luft lässt sich durch Ableiten der Röstgase in hohe Luftregionen vermittelst hoher Essen bewirken. Die Schweflige Säure verbreitet sich dann in weiten Luftschichten und wird durch dieselben derartig verdünnt, dass sie beim Niederfallen nicht mehr nachtheilig auf die Vegetation einwirkt. Diese Verdünnung der Schwefligen Säure ist aber nur dann wirksam zu erreichen, wenn nur bestimmte Mengen von Blende abgeröstet bzw. nur beschränkte Mengen von Röstgasen entwickelt werden. Andernfalls wird sich die schädliche Einwirkung derselben im Laufe der Zeit im weiteren Umkreise der Röst-Anlagen bemerkbar machen. Die Essen stellt man, falls es die Terrain-Verhältnisse gestatten, auf hohe Berge und verbindet sie durch ansteigende Canäle mit den Flammöfen. Die Höhe der Essen schwankt je nach der Lage derselben zwischen 100 und 150 m (Hamborn = 100 m, Freiberg = 142 m).

Da eine Vermehrung der Zugkraft der Esse durch eine Erhöhung derselben über 50 m hinaus nicht mehr zu erreichen ist (Allgemeine Hüttenkunde S. 251) so fallen alle Anlagekosten, welche über die Kosten der Errichtung einer 50 m hohen Esse hinausgehen, der Unschädlichmachung der Schwefligen Säure zur Last. Diese Kosten sind sehr erheblich, belasten aber den Betrieb nur wenig, da ja die eigentliche Unschädlichmachung der Schwefligen Säure nichts kostet.

Werden daher verhältnissmässig geringe Mengen von Röstgasen entbunden, so ist die Unschädlichmachung derselben durch hohe Essen das empfehlenswertheste Verfahren.

Eine Unschädlichmachung der Röstgase mit Hülfe von Wasser ist nur unvollständig zu erreichen, da das Wasser, wenn es in Gestalt eines Regens niederfällt oder durch einen Koksthurm durchtropft, aus verdünnten Gasen nur verhältnissmässig wenig Schweflige Säure absorbirt, aus heissen Gasen aber fast gar keine Schweflige Säure aufnimmt. Die Versuche, welche angestellt wurden, die Röstgase der Flammöfen in mit

Digitized by Google

Wasser berieselten, mit Koks gefüllten Bleithürmen unschädlich zu machen verliefen nicht nur ungünstig hinsichtlich der Absorption der Schwefligen Säure, sondern erforderten auch die Beseitigung des Flugstaubes, die vorgängige Abkühlung der Gase, grosse Querschnitte der Thürme und kräftige Ventilatoren zur Aufrechterhaltung des Zuges.

Für Flammofenröstgase ist daher die Absorption der Schwefligen Säure mit Hülfe von Wasser allein nicht zur Anwendung gelangt.

Die Unschädlichmachung der Röstgase mit Hülfe von Schwefelsäure von 50° B, welche mit den Röstgasen der Blende-Röstöfen der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg versucht wurde, hat sich gleichfalls als unvollkommen erwiesen, indem durch die Schwefelsäure wohl das in geringer Menge in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure-Anhydrid, nicht aber die Schweflige Säure absorbirt wurde. Als Absorptionsvorrichtung diente ein mit Koks gefüllter, mit Schwefelsäure berieselter Thurm. Abgesehen von der schlechten Absorption der Schwefligen Säure traten die nämlichen Uebelstände ein, wie bei der Absorption durch Wasser in Koksthürmen. Es hat daher auch diese Art der Unschädlichmachung der Schwefligen Säure keinerlei Anwendung gefunden.

Durch Kalkmilch lassen sich Schweflige Säure und Schwefelsäure-Anhydrid gut absorbiren. Es bildet sich Calciumsulfit bzw. (aus dem Anhydrid) Calciumsulfat. Das Calciumsulfit verwandelt sich bei Berührung mit der Luft allmälich in Calciumsulfat. Man erhält daher als Erzeugniss der Absorption ein Gemenge von Calciumsulfit und Calciumsulfat. Dasselbe lässt sich, wie Versuche auf Hohenlohe-Hütte bei Kattowitz in Oberschlesien dargelegt haben, als Desinfectionsmittel, als Mittel zur Vertilgung von Ungeziefer sowie mit animalischem Dünger in einem gewissen Verhältnisse gemengt — bei gut gedüngtem humusreichem Boden auch ohne Mengung mit animalischem Dünger — als Düngemittel verwenden.

Die Mengen, in welchen das Salz bis jetzt Verwendung gefunden hat, sind aber im Verhältnisse zu den grossen Massen, in welchen es erzeugt wird, so gering, dass es nicht nur als werthlos, sondern auch als ein lästiger, viel Raum beanspruchender Körper erscheinen muss.

Die Absorption der Schwefligen Säure verläuft nach der Gleichung:

$$CaO_2H_2 + H_2SO_3 = CaSO_3 + 2\,H_2O.$$

Sie erfolgt mittelst Contactes und erfordert, wenn sie vollkommen sein soll, einen Ueberschuss des Absorptionsmittels. Sie wird desshalb so ausgeführt, dass man die Röstgase in Thürmen einem Regen von Kalkmilch aussetzt und das hierbei erhaltene Product, welches noch eine grosse Menge freies Kalkhydrat enthält, noch einmal als Absorptionsmittel verwendet.

Die Zusammensetzung des Salzes ist nach Dr. Grosser in Kattowitz die nachstehende:

Digitized by Google

Ca O	37,75 %
Mg O	1,45 -
$Al_2 O_3$	4,14 -
$Fe_2 O_3$	1,10 -
SO_2	38,40 -
SO_3	2,85 -
CO_2	4,15 -
Lösliche Si O_2 und Rückstand	5,53 -
$H_2 O$	3,40 -
	98,77 %

Hiernach beträgt der Gehalt an Calciumsulfit 72 %, an Calciumsulfat 4,84 %.

Im grossen Durchschnitte enthält das Salz, wie es auf Hohenlohe-Hütte bei Kattowitz in Oberschlesien erhalten wird, 34 % SO_2 und 5 % SO_3, bzw. 64 % Calciumsulfit und 8,5 % Calciumsulfat[1]), sowie 6 bis 10 % Wassergehalt.

Die Absorption der Schwefligen Säure durch Kalkmilch steht auf mehreren grossen Hüttenwerken in Oberschlesien in Anwendung. Im grössten Maassstabe wird sie auf Hohenlohe-Hütte bei Kattowitz ausgeführt.

Die Röstgase werden daselbst mit Hülfe von Essenzug in auf- und absteigender Richtung durch mit Kalkmilch berieselte Thürme gesaugt und treten, nur noch sehr geringe Mengen von Schwefliger Säure mit sich führend, in eine 100 m hohe Esse, durch welche die letzten Antheile von SO_2 in so hohe Luftregionen geführt werden, dass sie nicht mehr schädlich einwirken können.

Die in den Thürmen niederfallenden Massen werden in Sümpfe geführt, in welchen sich das Salz absetzt. Dasselbe wird mit Hülfe von Hebevorrichtungen ausgehoben und zu Halden aufgestürzt, während das über demselben befindliche Wasser von Neuem zur Berieselung verwendet wird. Obwohl das Verfahren kostspielig ist, so erfüllt es doch seinen Zweck vollkommen und hat bis jetzt noch nicht durch andere Verfahren verdrängt werden können.

Durch Wasser und Kalkstein oder Dolomit lässt sich die Schweflige Säure der Flammofengase gleichfalls unschädlich machen. Zu diesem Zwecke füllt man Thürme mit Bruchstücken der gedachten Körper und lässt Wasser durch die Zwischenräume hindurchrieseln. Die Schweflige Säure der von unten in diese Thürme eingeführten Gase bildet Calcium- bzw. Magnesiumsulfit. Die Absorption durch Kalkstein bzw. Dolomit und Wasser ist weniger energisch als durch Kalkmilch und erfordert grosse Querschnitte der Thürme, bedeutende Flüssigkeitsmengen und guten Zug. Auf Zinkhütten ist sie desshalb bis jetzt nicht zur Anwendung gelangt.

---

[1]) Kosmann, Oberschlesien etc. S. 199.

Digitized by Google

Zinkoxyd, basisches Zinksulfat und Magnesia sind nur versuchsweise zur Unschädlichmachung der Schwefligen Säure der Blende-Röstflammöfen angewendet worden. Diese Körper bilden mit Zinkoxyd bzw. Magnesia Sulfite, welche sich beim Erhitzen unter Entbindung von concentrirter Schwefliger Säure leicht zersetzen. Es lässt sich daher mit Hülfe derselben die verdünnte Schweflige Säure der Röstgase unter Regeneration des Absorptionsmittels in concentrirte Schweflige Säure verwandeln.

Auch lassen sich die Sulfite durch längeres Lagern an der Luft und Anfeuchten derselben in Sulfate überführen.

Da zur Absorption der Schwefligen Säure eine vorgängige Abkühlung der Röstgase und die Entfernung jeglichen Flugstaubes aus denselben erforderlich war; da ausserdem schon während der Absorption derselben ausser Zinksulfit bzw. Magnesiumsulfit auch erhebliche Mengen von Zinksulfat bzw. Magnesiumsulfat gebildet wurden, welche Salze sich bei der Herstellung von concentrirter Schwefliger Säure durch Glühen derselben nur unvollkommen zersetzen liessen, so ist die Unschädlichmachung der Schwefligen Säure mit Hülfe der gedachten Körper nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

Versuche, mit Hülfe von Wasser die verdünnte Schweflige Säure der Röstgase in concentrirte Schweflige Säure zu verwandeln, sind an der schlechten Absorptionskraft des Wassers für verdünnte Schweflige Säure gescheitert. Die Versuche bezweckten, durch Wasser die Schweflige Säure zu absorbiren und sie dann durch Erhitzen des Wassers in concentrirter Form aus dem letzteren auszutreiben. Dieses weiter unten des Näheren dargelegte Verfahren ist nur auf solche Röstgase anwendbar, welche mindestens 4 Volumprocente Schweflige Säure enthalten.

Feucht gehaltenes Eisenoxyd absorbirt die Schweflige Säure langsam unter Bildung von Ferri- und Ferrosulfat; Ferrisulfat absorbirt sie unter Bildung von Ferrosulfat. Beide Körper sind indess wegen der wenig energischen Absorption und des geringen Werthes der Absorptions-Erzeugnisse nicht zur Anwendung gelangt.

Alle Versuche, aus den Flammofen-Röstgasen Schwefel durch Reduction der Schwefligen Säure mit Hülfe von Kohle herzustellen, haben höchst unbefriedigende Ergebnisse geliefert. Noch unbefriedigender waren die Versuche, durch Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff auf die verdünnten Gase Schwefel abzuscheiden.

Eine Lösung von Schwefelnatrium absorbirt die Schweflige Säure gut unter Bildung von Natriumsulfat und Schwefel, hat sich aber als zu theuer erwiesen.

Lösungen der Polysulfide des Calciums absorbiren die Schweflige Säure der Flammofen-Röstgase gut unter Ausscheidung von Schwefel, sind aber zu theuer. Einfach-Schwefelcalcium als solches ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser als Absorptionsmittel nicht verwendbar.

Digitized by Google

Kosmann[1]) schlägt vor, Einfach-Schwefelcalcium durch Behandeln desselben mit Kohlensäure und Wasser in Calciumsulfhydrat zu verwandeln, wie es auch Chance bei seinem Verfahren der Verwerthung der Rückstände von der Fabrikation der Leblanc-Soda zur Herstellung von Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel thut, und das Calciumsulfhydrat als Absorptionsmittel für die Schweflige Säure der Flammofen-Röstgase zu benutzen.

Durch das Calciumsulfhydrat werden die Säuren des Schwefels unter Bildung von Calciumsulfit bzw. Calciumsulfat und unter Ausscheidung von Schwefel absorbirt nach der Gleichung

$$Ca\,S_2\,H_2 + 2\,H_2\,SO_3 = Ca\,SO_3 + 3\,S + 3\,H_2O.$$

Man erhält hierbei einen Niederschlag von Calciumsulfit, Calciumsulfat und Schwefel.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Schwefelcalcium bildet sich zuerst Calciumsulfhydrat und Calciumcarbonat nach der Gleichung:

$$3\,Ca\,S + H_2\,CO_3 = Ca\,CO_3 + Ca\,S_2\,H_2 + Ca\,S.$$

Bei weiterer Einwirkung von Kohlensäure wird aus dem Calciumsulfhydrat unter Entstehung von Calciumcarbonat Schwefelwasserstoff entwickelt nach der Gleichung:

$$Ca\,S_2\,H_2 + H_2\,CO_3 = Ca\,CO_3 + 2\,H_2\,S.$$

Kosmann unterbricht den Prozess, wenn der grösste Theil des Schwefelcalciums in Sulfhydrat übergeführt worden ist und leitet den entstehenden Schwefelwasserstoff auf eine weitere Portion Einfach-Schwefelcalcium, welches durch den Schwefelwasserstoff ebenfalls in Sulfhydrat verwandelt wird. Nach Kosmann verläuft dieser Prozess wie folgt:

$$3\,Ca\,S + H_2\,CO_3 = Ca\,CO_3 + Ca\,S_2\,H_2 + Ca\,S.$$

$$Ca\,S_2\,H_2 + Ca\,S + H_2\,CO_3 = Ca\,CO_3 + Ca\,S_2\,H_2 + H_2\,S$$

$$Ca\,S + H_2\,S = Ca\,S_2\,H_2.$$

Man erhält hiernach aus 4 Molecülen Schwefelcalcium und 2 Molecülen Kohlensäure 2 Molecüle Calciumsulfhydrat und 2 Molecüle Calciumcarbonat oder aus 2 Molecülen Schwefelcalcium 1 Molecül Calciumsulfhydrat.

Die Calciumsulfhydratlauge soll mit Hülfe eines Dampf-Injectors gleichzeitig mit Wasserdampf in die Röstgase eingeblasen werden. Sie absorbirt die Schweflige Säure nach den Gleichungen:

$$Ca\,S_2\,H_2 + H_2\,SO_3 = Ca\,SO_3 + 2\,H_2\,S$$

$$2\,H_2\,S + H_2\,SO_3 = 3\,S + 3\,H_2O.$$

Durch 1 Molecül Sulfhydrat werden hiernach 2 Molecüle Schweflige Säure unter Entstehung von 1 Molecül Calciumsulfit bzw. Calciumsulfat und unter Ausscheidung von 3 Atomen Schwefel absorbirt.

---

[1]) Glückauf, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. in Essen. No. 35 v. 2. Mai 1894.

Digitized by Google

Da nun zur Herstellung von 1 Molecül Sulfhydrat 2 Molecüle Schwefelcalcium erforderlich sind, so würde man, wenn der Prozess genau der Theorie entsprechend verliefe, mit 1 Molecül Schwefelcalcium 1 Molecül Schweflige Säure unschädlich machen und dabei $1\frac{1}{2}$ Atom Schwefel ausscheiden können.

Den Schwefel erhält man mit Calciumsulfit bzw. Calciumsulfat gemengt. Der Schwefel soll aus diesem Gemenge durch Kochen mit Aetzkalk ausgelaugt werden, wodurch man Calciumpolysulfid erhält, welches letztere als Absorptionsmittel für die Schweflige Säure benutzt werden soll. Hierbei wird der grösste Theil des Schwefels unter gleichzeitiger Bildung von Calciumsulfit und Calciumsulfat ausgeschieden. Aus dem so erhaltenen Niederschlage soll der Schwefel abdestillirt werden.

Das gut ausgedachte Verfahren ist bis jetzt nicht zur practischen Ausführung gelangt.

Wenn auch Calciumsulfhydrat und Calciumpolysulfid die Schweflige Säure bei weitem besser absorbiren als Kalkmilch, so ist doch zu bedenken, dass die Herstellung der für den Prozess erforderlichen Kohlensäure (durch Brennen von Kalkstein oder durch Verbrennen von Koks) nicht unerhebliche Kosten verursacht, dass das bei der Herstellung des Sulfhydrats erhaltene Calciumcarbonat nicht verwerthet werden kann und desshalb einen lästigen, viel Raum beanspruchenden Körper bildet, dass die Herstellung des Schwefelcalciums (durch Reduction von Calciumsulfat), soweit dasselbe nicht in Form von Leblanc-Soda-Rückständen zur Verfügung steht, mit nicht unerheblichen Kosten verbunden ist und dass von dem in demselben enthaltenen Calcium nur die Hälfte in Sulfat bzw. Sulfit verwandelt wird, während die andere Hälfte bei der Herstellung des Sulfhydrats in Carbonat verwandelt wird. Aus dem Sulfit bzw. Sulfat lässt sich das Schwefelcalcium regeneriren, nicht aber aus dem Carbonat. Es ist desshalb zur Herstellung des für die Bildung des Sulfhydrats erforderlichen Schwefelcalciums eine unausgesetzte Zufuhr von Calciumsulfat (die Hälfte des in den Prozess gelangten Calciumsulfats) erforderlich. Schliesslich ist erheblich mehr Sulfhydrat erforderlich als die theoretische Berechnung angiebt, da in den unschädlich zu machenden Röstgasen der Flammöfen stets Luft und Kohlensäure enthalten sind, welche gleichfalls auf das Sulfhydrat einwirken. Der Sauerstoff der Luft verwandelt das Sulfhydrat theils in Calciumthiosulfat, theils in Calciumpolysulfid nach den Gleichungen $Ca(SH)_2 + 4\,O = CaS_2O_3 + 4\,H_2O$ bzw. $Ca(SH)_2 + O = CaS_2 + H_2O$. Während das Calciumpolysulfid Schweflige Säure absorbirt, wird das Thiosulfat von derselben nicht angegriffen. Es ist daher alles Sulfhydrat, welches durch die Luft in Thiosulfat verwandelt wird, für die Absorption der Schwefligen Säure verloren. Dabei ist das entstandene Calciumpolysulfid für die Absorption der Schwefligen Säure nicht so wirksam wie das Sulfhydrat, indem 2 Molecüle des ersteren nur 3 Molecüle Schweflige Säure absorbiren und nicht 4 wie das Sulfhydrat.

Digitized by Google

Kohlensäure wirkt auf das Sulfhydrat so ein, dass sich unter Bildung von Schwefelwasserstoff Calciumcarbonat bildet, so dass das Calcium des Sulfhydrats der Einwirkung der Schwefligen Säure entzogen wird.

Mit Wasser befeuchtetes metallisches Eisen, von Winkler vorgeschlagen, bewährt sich gut für an Schwefliger Säure reichere Gase (wie sie bei der Goldscheidung mit Hülfe von Schwefelsäure erhalten werden), dagegen ist es weniger wirksam bei den verdünnten sauren Gasen, wie sie beim Rösten der Blende in Flammöfen erhalten werden.

In Belgien (Flône) hat man die Röstgase durch Einleiten derselben in Halden von Alaunerzen unschädlich gemacht und dadurch die letzteren aufgeschlossen. Die Anwendung dieses Verfahrens ist aber nur unter bestimmten localen Verhältnissen möglich.

Ueber Versuche zur Unschädlichmachung der Schwefligen Säure finden sich nähere Mittheilungen in den Abhandlungen von Reich, Die bisherigen Versuche etc., Freiberg 1858; Winkler, Freiberger Jahrbuch 1880, S. 50; Schnabel, Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1881, 29, S. 395; Hasenclever, Fischers Jahresberichte 1881, S. 173, 1886, S. 257; Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1886; C. A. Hering, Die Verdichtung des Hüttenrauchs, Stuttgart 1888.

Die Röstung in vereinigten Flamm- und Gefässöfen.

Diese Oefen kommen zur Anwendung, wenn nur ein Theil der bei der Blenderöstung entwickelten Schwefligen Säure auf Schwefelsäure verarbeitet bzw. nützlich verwendet werden, ein anderer Theil derselben aber unbenutzt entweichen soll. In diesem Falle wird die in dem Gefässofen entwickelte Schweflige Säure in Bleikammern geleitet bzw. nützlich verwendet, während die aus dem Flammofen entweichenden Röstgase direct in die Atmosphäre geführt oder vorher unschädlich gemacht werden.

Das Princip dieser Oefen ist das, die Gefässe (Muffeln), in welchen der erste Theil der Röstung der Blende verläuft, durch die Feuergase der Flammöfen, in welchen letzteren die Totröstung der Blende erfolgt, zu heizen. Die Gefässe liegen entweder theilweise geneigt oder horizontal.

Der Ofen mit theilweise geneigter Muffel, der sog. Hasenclever-Helbig-Ofen, ist im Jahre 1874 durch Hasenclever und Helbig angegeben und mit grossem Vortheile in Rheinland, Westfalen und Schlesien zur Anwendung gebracht worden. Gegenwärtig ist derselbe auf den meisten Werken durch die später zu betrachtenden Gefässöfen, welche eine vollständige Verwerthung der bei der Röstung entwickelten Säuren des Schwefels gestatten, verdrängt. Zur Zeit befinden sich noch einige dieser Oefen bei Lipine im Betriebe, welche indess auch nach kurzer Zeit verschwinden werden.

Derselbe stellt, wie die Figuren 23 und 24 darlegen, eine gebrochene Muffel dar, welche über einem Flammofen liegt. Der untere Theil der Muffel m liegt horizontal, während der sich daran schliessende obere Theil n

Digitized by Google

eine Neigung von 43° besitzt. In dem geneigten Theile befinden sich in Entfernungen von je 50 cm rechtwinklig gegen die lange Axe der Muffel stehende Scheidewände aus gebranntem Thon, welche soweit herabgehen, dass zwischen ihrem unteren Ende und dem Boden der Muffel eine Ent-

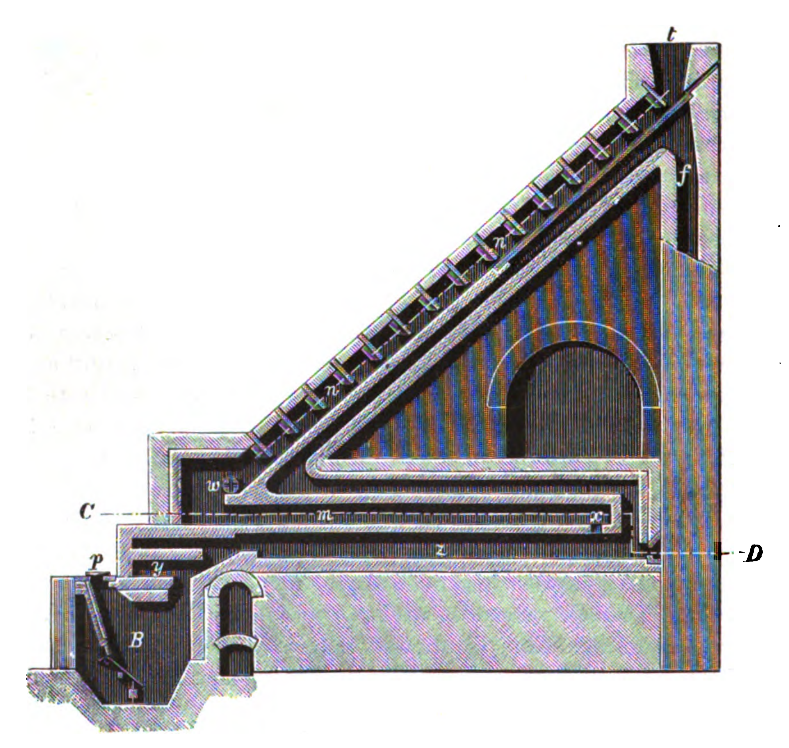


Fig. 23.

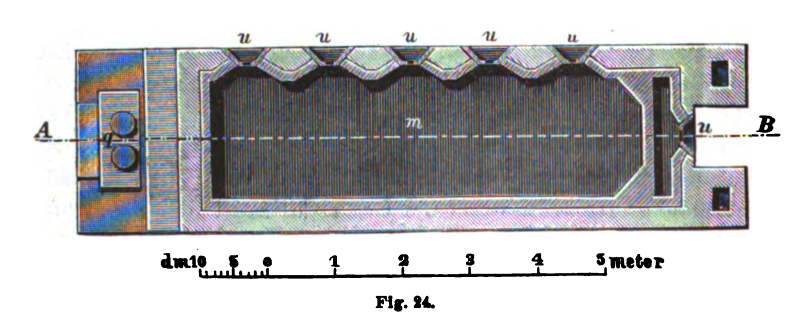


Fig. 24.

fernung von nur einigen Centimetern bleibt. Dieselben haben den Zweck, das am oberen Ende der Muffel aufgegebene und auf dem Boden derselben herabrutschende Erz in einer dünneren Schicht auszubreiten. Damit den Röstgasen durch diese Scheiden der Weg nicht verlegt wird, sind in den-

Digitized by Google

selben seitliche Oeffnungen derart angebracht, dass die Gase in Form einer Schlangenlinie abwechselnd an der einen und der anderen Seite der Scheiden durch dieselben hindurchstreichen können, wie dies aus Figur 25 ersichtlich ist.

Die pulverförmige Blende wird durch den Trichter t am oberen Ende der Muffel aufgegeben, rutscht auf dem Boden derselben herab und wird in bestimmten Zeiträumen (von 2 bis 5 Minuten) durch die gerippte Walze w, welche durch ein Wasserrädchen getrieben wird, in den unteren horizontal liegenden Theil der Muffel geschafft, wo sie ausgebreitet und weiter abgeröstet wird. Am Ende des horizontalen Theiles der Muffel befindet sich eine Oeffnung x, durch welche die Blende in die Arbeitskammer z des Flammofens herabgelassen wird, wo die Totröstung derselben stattfindet. Die Feuergase und Röstgase des Flammofens erwärmen zuerst die Sohle, dann das Gewölbe des horizontal liegenden Theiles der Muffel und ziehen darauf unter der Sohle des geneigten Theiles derselben hin in den Essencanal f. Die in dem horizontalen Theile der Muffel entwickelten Röstgase ziehen in den geneigten Theil derselben, wo sie sich mit den hier entbundenen Gasen vereinigen und gemeinschaftlich mit denselben am oberen Ende der Muffel in einen Canal treten, welcher sie nach der Schwefelsäurefabrik führt. Am Ende der Muffel hat die Blende 60 % ihres Schwefelgehaltes (sie enthält noch 8 bis 10 % Schwefel) verloren, während die in der Muffel entbundenen Röstgase mindestens 6 Volumprocente Schweflige Säure enthalten und daher zur Schwefelsäurefabrikation geeignet sind. Auf dem Heerde des Flammofens, welcher einen Fortschaufelungsofen mit Arbeitsöffnungen u an der einen langen Seite desselben darstellt, wird die Blende bis auf 1 % Schwefelgehalt entschwefelt. Die Feuerung ist entweder Rostfeuerung oder Gasfeuerung. In der Figur ist Gasfeuerung dargestellt. Als Gaserzeuger dient ein Boëtius-Generator B. Die in den Wandungen desselben erwärmte Luft tritt bei y ein. Der Brennstoff wird bei p eingetragen.

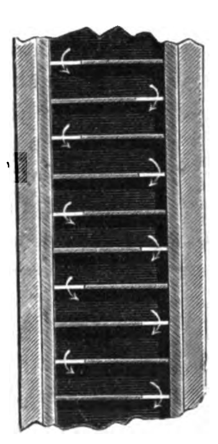


Fig. 25.

Die Temperatur ist in dem geneigten Theile der Muffel noch so hoch, dass der Schmelzpunkt des Antimons (432° C.) erreicht wird.

In dem gedachten Ofen lassen sich in 24 Stunden 3 bis 4 t Zinkblende bei einem Verbrauche von 28 bis 50 % vom Gewichte der rohen Erze an Steinkohlen auf 1 % Schwefel abrösten.

Auf Reckehütte wurden früher[1]) in einem derartigen Ofen in 24 Stunden 3500 kg Rohblende auf 1 % Schwefel bei einem Verbrauche von 2 t Klarkohlen abgeröstet.

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1877. S. 71.

Digitized by Google

In Oberhausen[1]) hatte der Ofen die nachstehenden Haupt-Abmessungen: Querschnitt des Gasgenerators 0,60 × 1,80 qm, Sohle des horizontal liegenden Theiles der Muffel 1,80 × 7,50 qm, des geneigten Theiles der Muffel 1,80 × 10 qm, des Flammofenheerdes 1,80 × 5,70 qm. Vom Schwefelgehalte der Blende wurden 50% in der Muffel nutzbar gemacht. Der Schwefelgehalt derselben betrug beim Beginn der Röstung 26,44%, am Ende des geneigten Theiles der Muffel bei Rothglut 8,20%, am Ende des horizontal liegenden Theiles der Muffel bei lebhafter Rothglut 6,20%, am Ende der Röstung 0,55 bis 1,30%. In 24 Stunden wurden 3,5 t Erz bei einem Verbrauch von 1,050 t Steinkohlen abgeröstet. Zwei Oefen erforderten 5 Arbeiter in der Schicht. Die aus den Muffeln in die Schwefelsäurefabrik geleiteten Röstgase enthielten 5 bis 6 Volumprocente Schweflige Säure.

Der gedachte Ofen hat gegenüber den Flammöfen den Nachtheil höherer Anlagekosten und eines grösseren Arbeitsaufwandes, dagegen den Vortheil der nützlichen Verwendung bzw. der Unschädlichmachung von mindestens der Hälfte der bei der Röstung entwickelten Schwefligen Säure.

Aber auch bei Anrechnung des durch die Schwefelsäuregewinnung erwachsenden Vortheils sind die Kosten der Röstung in diesem Ofen höher, als die Kosten der Röstung im Fortschaufelungs-Röstofen (Flammofen). Dem Muffelofen gegenüber hat er den Nachtheil der Verwerthbarkeit nur eines Theiles der bei der Röstung entwickelten Schwefligen Säure. Er ist desshalb durch Muffel-Röstöfen verdrängt worden.

Ein vereinigter Flamm- und Gefässofen mit horizontal liegenden Muffeln, welcher sich gut bewährt, steht auf Reckehütte in Oberschlesien in Anwendung. Derselbe stellt einen Flammofen dar, über welchem sich 2 mit einander verbundene horizontal liegende Muffeln befinden. Die Flamme zieht erst über den Heerd des Flammofens, umspült dann die untere und schliesslich die obere Muffel. Die Feuergase nebst der auf dem Flammofenheerd entwickelten Schwefligen Säure ziehen in Thürme, in welchen sie durch einen Regen von Kalkwasser von ihrem Gehalte an Schwefliger Säure und Schwefelsäure-Anhydrid befreit werden und dann in die Esse. Die in der untersten Muffel entwickelten Röstgase ziehen in die obere Muffel und dann mit den in derselben entwickelten Röstgasen vereinigt in die Schwefelsäurefabrik.

Die rohe Blende wird am Ende der oberen Muffel aufgegeben, gelangt, nachdem sie dieselbe durchwandert hat, in die untere Muffel und schliesslich auf den Flammofenheerd.

In diesem Ofen werden in 24 Stunden 6 t rohe Blende bei einem Verbrauch von 30% Steinkohlen vom Gewichte der rohen Erze auf weniger als 1% Schwefel abgeröstet.

Dieser Ofen, welcher aus dem Hasenclever-Ofen entstanden ist, liefert bessere Ergebnisse als der ursprüngliche Hasenclever-Ofen.

---

[1]) Mahler, Ann. des mines. Tome VII. Livre 3. p. 152. 1885.

Digitized by Google

Die Röstung in Gefässöfen.

Die Nothwendigkeit der Unschädlichmachung der bei der Blenderöstung entbundenen Gase und die Schwierigkeit der Unschädlichmachung der bei der Röstung der Blende in Flammöfen entbundenen an Schwefliger Säure armen Gase (unter 2 Volumprocent) haben in den beiden letzten Jahrzehnten zur Erfindung von Gefässöfen geführt, in welchen sich die Erzeugung von an Schwefliger Säure reichen (5 bis 8 Volumprocente SO_2) und daher zur Schwefelsäurefabrikation geeigneten Gasen mit einer vollständigen Abröstung der Blende vereinigen lässt.

Diesen Oefen liegt das Princip zu Grunde, die Röstung sowohl mit Hülfe äusserer Erhitzung der Gefässe durch fremden Brennstoff als auch mit Hülfe innerer Erhitzung derselben durch die bei der Oxydation des Schwefelzinks entwickelte Wärme zu bewirken, die einzelnen Gefässe untereinander zu legen und so mit einander zu verbinden, dass die zu röstende Blende dieselben von oben nach unten durchwandert, während die Röstgase und die die Gefässe erhitzenden Feuergase den umgekehrten Weg machen.

Der erste nach diesen Grundsätzen erdachte Ofen, welcher die Verwerthung der gesammten bei der Röstung der Blende entwickelten Schwefligen Säure für die Schwefelsäurefabrikation ermöglichte, ist von M. Liebig angegeben worden. Ihm folgten Grillo, Hasenclever und eine Reihe anderer Erfinder mit auf dem nämlichen Principe beruhenden aber anderweitig construirten Oefen.

Diese neueren Gefässöfen haben sich im Gegensatze zu den früher zeitweise angewendeten älteren Gefässöfen so gut bewährt, dass sie an allen Orten, wo nur ein Absatz von Schwefelsäure oder die sonstige Verwerthung von an Schwefliger Säure reichen Röstgasen möglich ist, die Flammöfen sowohl wie die vereinigten Flamm- und Gefässöfen verdrängt haben.

Die bis jetzt in definitivem Betriebe stehenden Röstöfen dieser Art besitzen feststehende Gefässe bzw. Muffeln. Das Durchrühren der Erze geschieht entweder durch Handbetrieb oder durch Maschinenbetrieb. Gefässöfen mit beweglicher Arbeitskammer (rotirende Cylinder) sind vorgeschlagen und patentirt worden, bis jetzt aber noch nicht in definitiven Betrieb gelangt.

Wir haben daher zu unterscheiden

die Röstung in feststehenden Gefässöfen mit Handbetrieb,
die Röstung in solchen Gefässöfen mit Maschinenbetrieb und
die Röstung in Gefässöfen mit beweglicher Arbeitskammer.

Die Röstung in feststehenden Gefässöfen mit Handbetrieb.

Die wichtigsten Oefen mit Handbetrieb sind der Röstofen von Liebig und Eichhorn und der Röstofen von Hasenclever. Als dritter Ofen dieser Art ist noch der Ofen von Grillo zu nennen.

Der Ofen von Liebig und Eichhorn beruht auf dem Principe, die Blende durch eine Anzahl unter einander liegender Kammern zu führen und

Digitized by Google

die Oxydationsluft in erhitztem Zustande in die unterste Kammer eintreten zu lassen. Die 3 obersten Kammern werden durch die bei der Oxydation des Schwefelzinks entbundene Wärme (ähnlich wie die Platten des Malétra-Ofens) geheizt, die tiefer liegenden Kammern dagegen werden von der Flamme einer Gasfeuerung umspült.

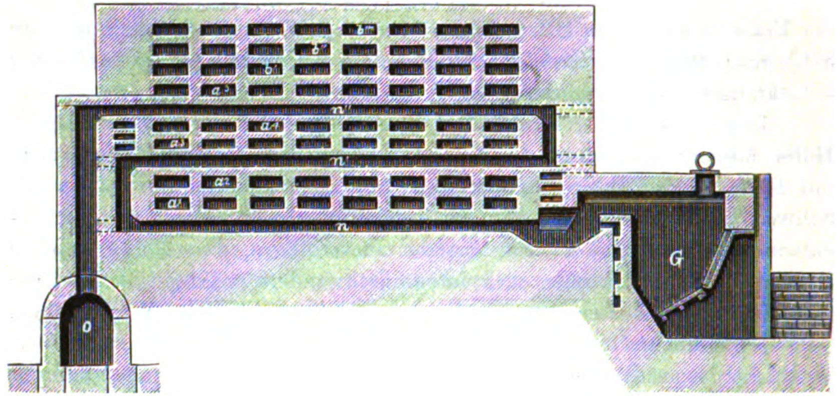


Fig. 26.

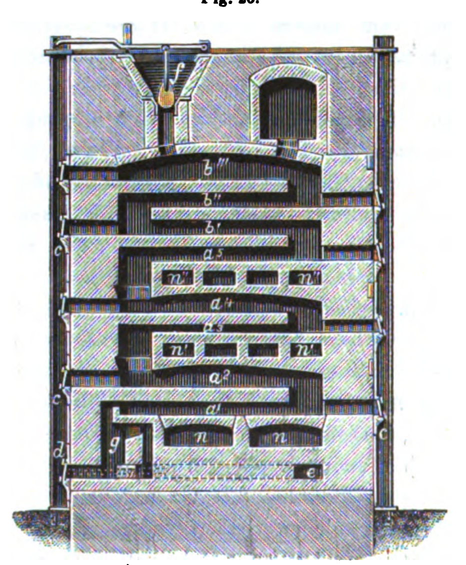


Fig. 27.

Die Einrichtung des Ofens, wie er patentirt worden ist (Deutsch. R.-Patent No. 21032), ergiebt sich aus den Figuren 26 u. 27. Derselbe stellt einen mit den Muffeln a^1, a^2, a^3, a^4, a^5, b', b'' und b''' ausgesetzten Schacht dar, welche von den an den beiden kurzen Seiten derselben abwechselnd angebrachten Arbeitsthüren c aus zugänglich sind.

Digitized by Google

Die Erhitzung der Kammern a^1, a^2, a^3 und a^4 geschieht durch im Generator G erzeugte Generatorgase, welche durch im Gemäuer des Generators vorgegewärmte Luft verbrannt werden. Die Flamme zieht zuerst durch die Canäle n n, steigt dann in die Höhe und gelangt in die Canäle n′ n′, durchzieht dieselben, steigt dann wieder in die Höhe und tritt in die Canäle n″ n″, aus welchem sie in den Essencanal o gelangt.

Die zur Oxydation des Schwefelzinks erforderliche Luft tritt durch die Oeffnung d ein, gelangt in den Canal e und steigt aus demselben auf ihrem Wege durch das Mauerwerk der Feuercanäle n n vorgewärmt, in die Muffel a^1, um der Reihe nach die einzelnen Muffeln zu durchziehen bzw. das in denselben vorhandene Schwefelzink zu oxydiren. Die Zinkblende wird durch den Aufgebetrichter f in die oberste Muffel b‴ aufgegeben und aus derselben nach einiger Zeit in die nächst untere Muffel vorgeschoben. Aus derselben wird sie in bestimmten Zeitabschnitten in die nächst untere Muffel gebracht und wandert so weiter, bis sie im abgerösteten Zustande aus der untersten Muffel in den Raum g ausgezogen wird. In den drei obersten Muffeln wird der Röstprozess lediglich durch die bei der Oxydation des Schwefelzinks entbundene Wärme unterhalten. In den nach unten zu folgenden Kammern wird dagegen nur noch wenig Wärme aus der Blende entwickelt. Sie werden daher durch eine besondere Feuerung (Generatorgase) geheizt. Da durch diese Feuerung die untersten Muffeln am stärksten erhitzt werden, so wird das Erz auf seinem Wege nach unten immer höheren Temperaturen ausgesetzt und gelangt schliesslich mit einem Schwefelgehalte von nur noch 0,1% am Ende der untersten Muffel an. Die Röstgase durchziehen die einzelnen Muffeln von unten nach oben und treten schliesslich mit einem Gehalte von 6 bis 8 Volumprocenten an Schwefliger Säure aus der obersten Muffel aus. In den einzelnen Muffeln bleibt das Erz 6 bis 8 Stunden liegen. Es gebraucht gegen 48 Stunden, um den Ofen zu durchwandern. Dasselbe enthielt bei einem Versuche zur Feststellung des Grades der Entschwefelung desselben in den verschiedenen Muffeln beim Einführen in die oberste Muffel 27,8% Schwefel, nach sechsstündigem Verweilen in derselben 24,9%, in den vier folgenden Muffeln 17,3 bzw. 13,2, 2,3, 0,2% Schwefel und beim Ausziehen aus der untersten Muffel nur noch 0,1% Schwefel.

In 24 Stunden liefert ein derartiger Ofen nach Eichhorn (Fischers Jahresber. 1889, S. 322) 4,2 bis 4,5 t bis auf 0,1% Schwefel abgeröstetes Erz bei einem Verbrauch von 0,8 t Kohlen und einer Belegschaft von 2 Mann in der 12stündigen Schicht.

Oefen dieser Art stehen in Letmathe und in Hamborn bei Oberhausen in Anwendung. In Hamborn liefert ein viertheiliges Ofenmassiv in 24 Stunden 5000 kg Röstgut bei 20 bis 25% Kohlenverbrauch (Förderkohlen) und einer Belegschaft von 2 Röstern in der 12stündigen Schicht.

Die Oefen neuester Construction sind drei- oder viersohlige Fortschaufelungs-Muffelöfen, von welchen die unterste Muffel von unten geheizt

Digitized by Google

wird. Bei einigen Oefen liegt auch zwischen der untersten und der nächst höheren Muffel noch ein Feuerzug, so dass die unterste Muffel von unten und oben, die nächst höhere aber nur von unten geheizt wird.

Der Ofen von Grillo ist aus den Figuren 28, 29 u. 30 ersichtlich. Derselbe besteht aus den Muffeln M_1 bis M_5 und den Feuerzügen Z_1 bis Z_7. Das Erz wird durch den mit Aufgebewalze versehenen Trichter A in die oberste Muffel eingeführt, in derselben fortgeschaufelt und am Ende derselben durch die schrägen Schlitze S in die nächst untere Muffel gestürzt.

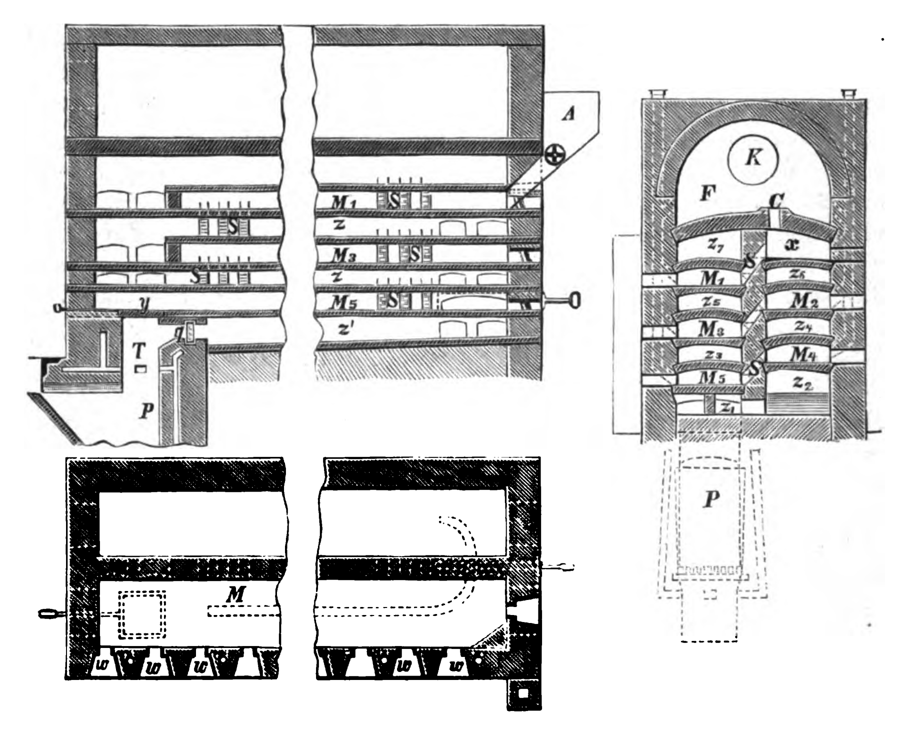


Fig. 28 bis 30.

Nach Durchwanderung derselben wird es in die nächst tiefere Muffel gestürzt und gelangt so allmälich in die unterste Muffel, an deren Ende es durch eine Arbeitsöffnung ausgezogen wird. Die Röstgase ziehen durch die Schlitze S aus der unteren in die nächst obere Muffel und treten, nachdem sie die sämmtlichen Muffeln von unten nach oben der Reihe nach durchzogen haben, in den Raum x, aus welchem sie durch den senkrechten Canal C in die Flugstaubkammer F und aus dieser durch den Canal K in die Schwefelsäurefabrik gelangen. Die Feuerung ist Gasfeuerung, kann aber auch Rostfeuerung sein. Die im Generator p erzeugten Gase mischen sich bei T mit der im Mauerwerk desselben vorgewärmten Verbrennungsluft. Die Flamme zieht, die Muffeln auf 3 Seiten umspülend, durch die

Digitized by Google

Züge Z_1 bis Z_7 aufwärts, um aus dem höchsten Feuerzuge in den Essencanal zu treten. w w sind Arbeitsöffnungen. Die einzelnen Muffeln sind je 9 m lang. Durch Ausziehen des Schiebers y und Verschliessen des Feuerzuges Z_1 vermittelst des Schiebers q kann der Gefässofen in einen Flammofen verwandelt werden.

Dieser Ofen hat sich nicht so leistungsfähig erwiesen, wie der Ofen von Liebig und ist desshalb auf der Hütte zu Hamborn, wo er in Anwendung stand, durch den Liebig'schen Ofen ersetzt worden.

Der Hasenclever-Ofen besteht aus mehreren (drei bis vier) übereinanderliegenden, durch verticale Canäle mit einander verbundenen Muffeln, welche durch die Flamme einer Rostfeuerung erhitzt werden. Die zu röstende Blende wird durch einen Aufgebetrichter in die oberste Muffel eingelassen und in derselben in der nämlichen Weise wie das Röstgut in den Fortschaufelungsöfen von Zeit zu Zeit vorwärts geschoben. Durch einen senkrechten Canal am Ende dieser Muffel werden sie in eine zweite unter derselben befindliche Muffel gestürzt, in welcher sie wieder in der nämlichen Weise fortgeschaufelt werden, um schliesslich noch in eine dritte Muffel u. s. f. zu gelangen. Am Ende der untersten Muffel wird das Röstgut durch eine Arbeitsöffnung ausgezogen. Die Flamme macht den umgekehrten Weg wie das zu röstende Erz, indem sie von unten nach oben zieht und auf ihrem Wege die Sohlen und Decken der einzelnen Muffeln (oder die untersten Muffeln oder mehrere zusammen gekuppelte Muffeln) bestreicht. Die Röstgase lässt man entweder von unten nach oben durch die sämmtlichen Muffeln ziehen oder man lässt sie aus den einzelnen Muffeln durch Oeffnungen in der Hinterwand derselben in senkrechte Canäle treten, aus welchen sie, ebenso wie die Gase, welche die sämmtlichen Muffeln durchströmt haben, in den nach der Schwefelsäurefabrik führenden Sammelcanal gelangen.

Bei schwefelreichen Erzen hat man auch zwei oder drei Muffeln direct übereinandergelegt und die Flamme die Sohle der untersten und die Decke der obersten Muffel bestreichen lassen. Man legt im Interesse einer guten Wärmeausnutzung stets 2 Oefen mit den Hinterseiten aneinander.

Die Einrichtung des Hasenclever-Ofens ist aus den Figuren 31, 32, 33 und 34 ersichtlich, welche zwei vereinigte Oefen darstellen. R R sind die Roste. M M sind die einzelnen Muffeln. F F sind die Feuerzüge, welche von der Flamme von unten nach oben durchzogen werden und deren oberster mit dem Essencanal K zur Ableitung der Feuergase in die Esse in Verbindung steht. T T sind die Aufgebetrichter, durch welche die zu röstende Blende in die oberste Muffel eingeführt wird und dann die einzelnen Muffeln von oben nach unten durchwandert. w w sind Arbeitsöffnungen, welche das Durchrühren und Fortbewegen der Blende ermöglichen. Die Röstgase werden im vorliegenden Falle aus jeder einzelnen Muffel besonders abgeleitet. Sie treten durch Oeffnungen a in der Hinterwand der Oefen in senkrechte Canäle b und aus diesen in den zur

Digitized by Google

Schwefelsäurefabrik führenden Sammelcanal S. Wie erwähnt, hat man auch von dieser getrennten Abführung der Röstgase abgesehen und dieselben, nachdem sie die sämmtlichen Muffeln durchströmt hatten, aus der obersten Muffel in den gedachten Sammelcanal treten lassen.

Ein derartiger Ofen röstet in 24 Stunden gegen 4 t Blende auf 0,6 bis 1,06 % Schwefel bei einem Verbrauch von 20—25 % guten Stein-

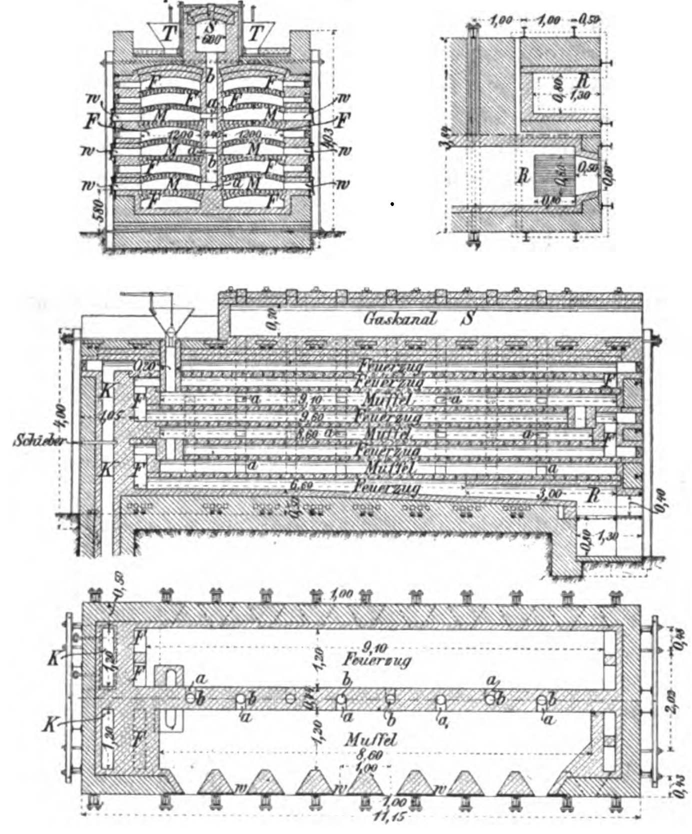


Fig. 31 bis 34.

kohlen vom Gewichte des rohen Erzes ab. Die Belegschaft eines Ofens in der Schicht beträgt 2 Mann.

In der neuesten Zeit ist der gedachte Ofen noch dadurch verbessert worden, dass man unbeschadet einer vollkommenen Abröstung der Zinkblende die einzelnen Muffeln durch in der Mitte derselben aufgeführte senkrechte Wände in 2 Hälften getheilt und die untereinanderliegenden Hälften durch senkrechte Canäle so mit einander verbunden hat, dass die Blende die untereinanderliegenden Muffelhälften von oben nach unten durchwandern muss. Sie hat also nur die Hälfte des früheren Weges zu

Digitized by Google

machen. Gleichzeitig lässt man die Feuergase bei schwefelreichen Erzen nur die beiden untersten Muffeln erwärmen, während die beiden obersten Muffeln durch die Oxydationswärme des Schwefels der Schwefelmetalle geheizt werden. Durch diese Verbesserungen hat man das Durchsetzquantum des Ofens um 30% vermehrt und den Arbeitsaufwand um 25 bis 30% vermindert.

Der Weg der Feuergase bleibt hierbei unverändert.

Derartig eingerichtete Oefen stehen beispielsweise auf der Guido-Hütte bei Chropaczow, auf den Silesia-Hütten bei Lipine, auf der Reckehütte bei Rosdzin, auf der Hütte zu Münsterbusch bei Stolberg und auf der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg in Anwendung.

Die Muffeln der neuesten Oefen sind 12,4 m lang und 1,5 m breit. Jede Muffel ist durch Scheiden in zwei Abtheilungen von je 6,25 m Länge getheilt. Das Gewölbe der Muffeln ist in der Mitte 0,23 m und an den

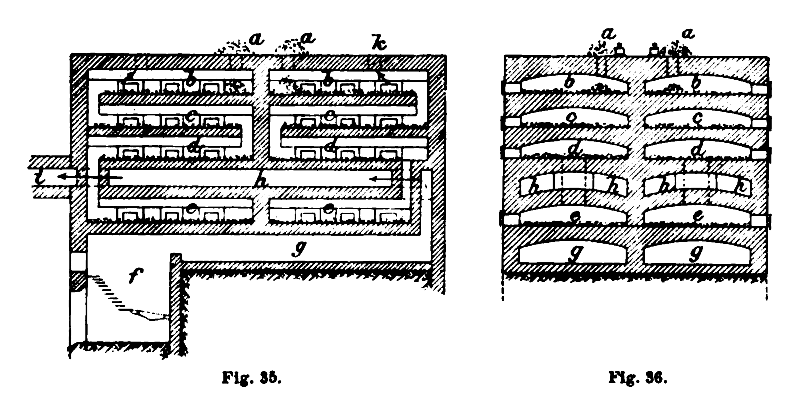


Fig. 35. Fig. 36.

Seitenwänden $0,12^1/_2$ m hoch. Jede Muffel hat 10 Arbeitsöffnungen, d. i. 5 für jede Abtheilung. Dieselben werden durch gusseiserne Schiebethüren verschlossen. Die Oxydationsluft wird in Canälen, welche unter dem untersten Feuerzeug liegen, vorgewärmt.

Die Einrichtung des Ofens auf der Guido-Hütte[1]) ist aus den Figuren 35 und 36 ersichtlich. f ist der Treppenrost. Die Feuergase desselben heizen die beiden Muffelabtheilungen e und die Sohle der Muffelabtheilungen d, indem sie durch die Züge g und h in den Essencanal i ziehen. Die Erze werden auf der Decke des Ofens getrocknet und dann durch die Oeffnungen a a in die obersten Muffelabtheilungen b aufgegeben. Von dort gelangen sie in die den betreffenden Ofenhälften entsprechenden Abtheilungen c, d und e und werden nach beendigter Röstung aus den Abtheilungen e ausgezogen. Die Röstgase durchziehen die einzelnen Muffeln von unten nach oben und treten aus den obersten Muffelabtheilungen durch die Oeffnungen k in einen Sammelcanal ein.

[1]) B.- u. H. Ztg. 1891 S. 450.

Digitized by Google

Bei einer Belegschaft von zwei Arbeitern in der Schicht (4 in 24 Stunden) werden in 24 Stunden 5 t Zinkblende bei einem Verbrauche von 20 % Steinkohlen vom Gewichte des rohen Erzes abgeröstet.

Auf Silesiahütte bei Lipine werden in einem ähnlich eingerichteten Ofen (1895) in 24 Stunden 5 t Blende auf 1 % Schwefel bei einem Verbrauch von 25 % minderwerthiger Steinkohle abgeröstet. Die Zahl der Arbeiter in 24 Stunden beträgt 4 zum Rösten und Schüren und 1/3 zum Aufgeben der Blende und Abladen der Kohlen. Der Gehalt der Röstgase an Schwefliger Säure beträgt 5 Vol.-Procent.

Auf Reckehütte bei Rosdzin in Oberschlesien werden (1895) in einem Ofen mit 3 Muffeln, von welchen die unterste von unten und die oberste von oben von der Flamme bestrichen wird, in 24 Stunden 3,5 t Zinkblende auf 1 bis 1,5 % Schwefel abgeröstet. Der Steinkohlenverbrauch hierbei beträgt 1,2 t. Die Zahl der Arbeiter in der 12 stündigen Schicht beträgt 2 Mann. Der Gehalt der Röstgase an Schwefliger Säure beträgt 6 Vol.-Procent.

Auf den Stolberger Hütten (Münsterbusch, Rhenania) werden Erze mit 27 bis 28 % Schwefel auf 0,5 bis 1 % Schwefel abgeröstet, wenn sie frei von Kalk oder Magnesia sind, andernfalls halten sie 2 bis 3 % Schwefel zurück. In 24 Stunden werden in einem Block, welcher aus 2 Oefen besteht, 8 t Erz abgeröstet bei 20 % Steinkohlenverbrauch vom Gewichte des gerösteten Erzes und bei einer Belegschaft von 4 Mann für den Block, d. i. 2 Mann pro Ofen in der Schicht.

Die Entschwefelung und die Bildung von Zinksulfat bei der Blenderöstung im Hasenclever-Ofen der neuesten Construction ist aus der nachstehenden Zusammenstellung der Ergebnisse von Analysen, welche auf der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg ausgeführt sind, ersichtlich.

A bedeutet das ungeröstete Erz, Z das ausgezogene Röstgut. 2 bis 14 sind die während des Fortschreitens der Röstung genommenen Proben.

Probe	Schwefelzink %	Zinksulfat %	Zinkoxyd %
A	57,2	0	0
2	53,5	3,5	0,8
3	53	3,8	3,4
4	48,4	4,2	4,6
5	39,9	4,3	12,8
6	35,2	5	16,5
7	34,8	6,9	17
8	25,2	6,3	27,1
9	24,2	5,2	30
10	19,2	5,8	32,6
11	10,0	7,8	40
12	7,9	6,2	44,9
13	1,5	4,7	52,5
14	1,6	2,6	53
Z	1,2	0	55

Digitized by Google

Der Hasenclever-Ofen hat sich in Rheinland und Schlesien eingebürgert und daselbst die alten Hasenclever-Helbig-Oefen vollständig und die Flammöfen theilweise verdrängt.

Die Röstung in feststehenden Gefässöfen mit Maschinenbetrieb.

Derartige Oefen finden vortheilhafte Anwendung in Gegenden mit sehr hohen Arbeitslöhnen. Sie stellen Gefässöfen mit mechanischen Kühlvorrichtungen dar, welchen letzteren entweder eine rotirende oder eine hin- und hergehende Bewegung ertheilt wird.

Der Ofen von Haas (Deutsch. R.-Patent No. 23080) ist ein Ofen mit rotirenden Röstkrählen. Derselbe unterscheidet sich von dem Mac Dougall-Ofen, welcher Bd. I, Seite 67 ff. beschrieben und durch Figuren erläutert ist, in der Hauptsache dadurch, dass die einzelnen kreisrunden Muffeln nicht durch massive Gewölbe, sondern durch hohle Canäle, in welchen Feuergase circuliren, von einander getrennt sind. Durch die rotirenden Röstkrähle wird das Erz durch 4 untereinanderliegende Kammern hindurchgekrählt und gelangt dann, falls es erforderlich sein sollte, auf die Sohle einer Muffel mit rechteckigem Grundriss, welche zuerst von den Feuergasen umspült wird und in welcher die letzten Antheile von Schwefel aus der Blende entfernt werden.

Die Einrichtung dieses Ofens, wie sie die Patentschrift angiebt und wie sie in der Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1884 Taf. I, Fig. 12 bis 34 dargestellt ist, legen die Fig. 37, 38, 39 dar. a a sind die (4) untereinanderliegenden Muffeln, durch deren Mitte die mit Krählarmen versehene Welle x hindurchgeht. In zwei übereinanderliegenden Muffeln sind sie einerseits durch die Canäle für die Röstgase b, andererseits durch senkrechte Canäle n zum Translociren des Erzes miteinander verbunden. c sind die Feuerzüge. Dieselben bestehen aus den zwischen den einzelnen Muffeln befindlichen Hohlräumen und aus senkrechten Canälen, welche diese Hohlräume mit einander verbinden. Die Feuergase werden in einem Generator erzeugt und treten durch den Canal d in die Feuerzüge. Sie umspülen dieselben auf ihrem durch Pfeile angedeuteten Wege und treten, nachdem sie die oberste Muffel erhitzt haben, durch einen absteigenden, senkrechten Canal in den horizontalen Canal e, welcher sie in einen Wärmespeicher zur Vorwärmung der Oxydationsluft führt. Die letztere tritt bei f in die unterste Muffel ein und macht mit den hier entwickelten Röstgasen den Weg durch die sämmtlichen Muffeln. Aus der obersten Muffel treten die Röstgase durch den Canal p nach dem Orte ihrer Verwendung. Die Blende wird durch den Canal m in die oberste Muffel eingeführt, durch die Zinken der Krählarme durchgerührt und allmälich in die unteren Muffeln fortbewegt. Die Welle x kann sowohl nach links als auch nach rechts gedreht werden und besitzt in jeder Muffel zwei Krählarme aus Gusseisen. Die in den einen Krählarm eingesetzten Zinken h sind be-

Digitized by Google

weglich, während die Zinken i des anderen Armes fest in denselben eingelassen und schräg gestellt sind. Mit Hülfe des Hebels k lassen sich die Zinken h so stellen, dass sie die pulverförmige Blende entweder nach der Mitte oder nach der Peripherie vorschieben. Soll das Erz aus der oberen Muffel in die nächst untere translocirt werden, so stellt man die Zinken h so, dass sie dasselbe nach der Peripherie der Muffel schieben. Es gelangt dann das Erz durch den mit Schieberverschluss versehenen Schlitz n in

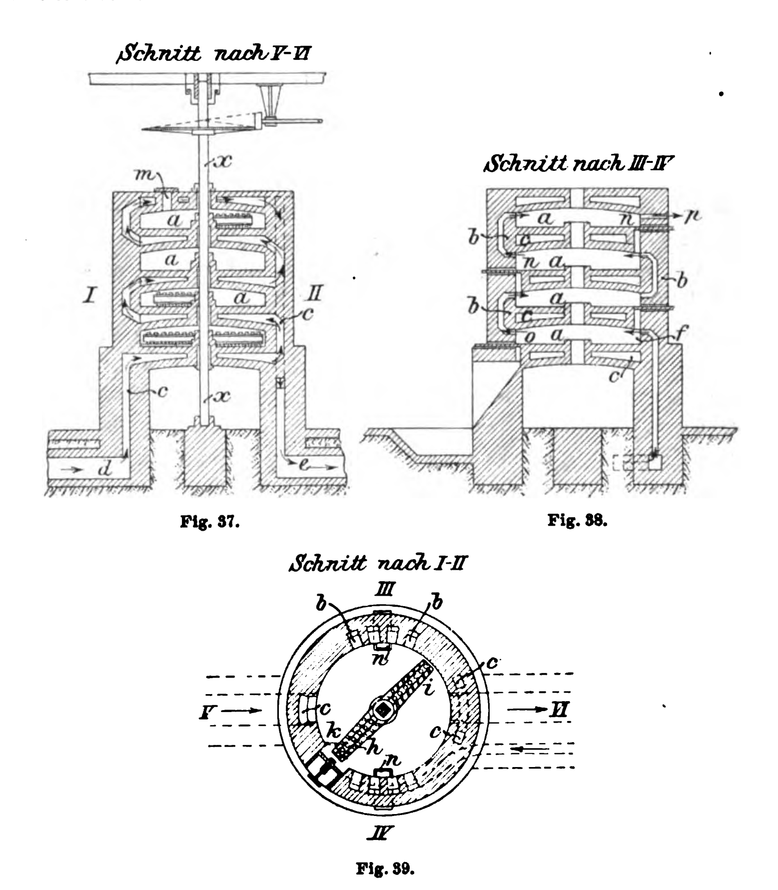


Fig. 37. Fig. 38. Fig. 39.

die untere Muffel und aus dieser später in der nämlichen Weise in die nächst untere und schliesslich in die letzte Muffel. Aus der letzten Muffel wird es in gleicher Weise durch den Schlitz o ausgetragen. Das ausgetragene Röstgut gelangt entweder in den Behälter oder in eine lange, rechteckige Muffel (in der Figur weggelassen), in welcher es tot geröstet wird. Die Röstgase treten aus dieser rechteckigen Muffel in die unterste runde Muffel und machen den nämlichen Weg wie die in der letzteren entwickelten Gase. Die Feuergase umspülen (falls sie vorhanden ist) zuerst

Digitized by Google

die rechteckige Muffel in verschiedenen Canälen und gelangen dann in den Canal c für die runden Muffeln.

Die in diesem Ofen erhaltenen Röstgase enthalten 6 bis 7 Volumprocente Schweflige Säure.

Derartige Oefen sind zu Oberhausen (Vieille Montagne) im Betriebe zur Röstung von Blende mit einem Durchschnittsgehalte von 25 % Zink[1]). Die Korngrösse derselben soll nicht unter 2 mm betragen. Die Heerde haben 2,50 m Durchmesser; die Stärke der einzelnen Sohlen beträgt 0,10 m. An der Welle befinden sich für jede Sohle 2 Rührarme.

Von der untersten kreisförmigen Sohle gelangt das Erz auf zwei übereinanderliegende Heerde von je 6 m Länge (mit je 4 Arbeitsthüren), auf welchen die Totröstung mit Handbetrieb erfolgt. Die Gase aus den Muffeln werden auf Schwefelsäure verarbeitet. Zur Bedienung eines Ofens ist ein Arbeiter erforderlich. Das Durchsetzquantum in 24 Stunden be-

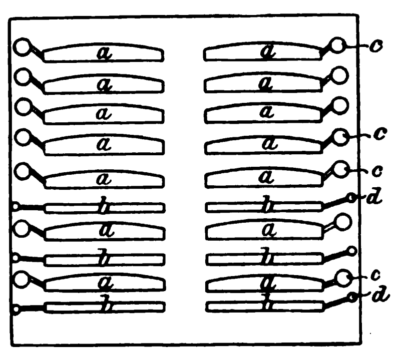


Fig. 40.

trägt 3,4 t Blende. Der Brennstoffverbrauch für die Röstung beträgt 17 % Steinkohle vom Gewichte des Röstgutes, für die Bewegung des Rührwerks 5 % vom Gewichte desselben. Das Röstgut enthält durchschnittlich 1 % Schwefel.

Auf dem Werke von **Hegeler und Matthiessen zu La Salle im Staate Illinois U. S. A.** stehen mehretagige Muffel-Röstöfen mit mechanisch betriebenen Krählvorrichtungen in Anwendung. Ein derartiger Ofen hat 7 übereinanderliegende Muffeln von je 14 m Länge und 1,37 m Breite. Die drei untersten Muffeln werden geheizt. Die Heizung geschieht durch Generatorgas. Die Flamme zieht zuerst unter und dann über den drei untersten Muffeln hin. Je zwei Oefen sind zu einem Massiv vereinigt. Für je zwei nebeneinanderliegende Muffeln ist ein gemeinsamer Röstkrähl vorhanden. Derselbe wird in Zeiträumen von je einer Stunde mit Hülfe einer Stange, welche durch Frictionsscheiben bewegt wird, durch die in den Muffeln ausgebreitete Blende vorwärts und rückwärts bewegt.

---

[1]) Revue univers. des Mines. 1894, p. 38.

Digitized by Google

In 24 Stunden werden in einem derartigen Doppelofen 23 t Zinkblende bei einem Verbrauch von 4,8 t Steinkohlenabfall tot geröstet[1]).

In der Fig. 40 sind a die Röstmuffeln, b die Feuerzüge; c sind die Luftzuführungscanäle für die Muffeln, d die Luftzuführungscanäle für die Feuerzüge.

Der Chemischen Fabrik Rhenania zu Stolberg bei Aachen ist ein Hasenclever-Ofen mit mechanischem Rührwerk patentirt worden (Deutsch. R.-P. 61 043). Dieser Ofen besteht aus vier dicht übereinander liegenden Muffeln, durch welche sich eine in bestimmten Abständen mit Krählern und Schabern versehene Kette ohne Ende bewegt. Durch die Krähler und Schaber wird das Röstgut einestheils durchgekrählt, anderentheils fortbewegt. Das Erz wird in die oberste Muffel eingetragen und dann allmälich in die unteren Muffeln translocirt, bis es in abgeröstetem Zustande aus der untersten Muffel ausgetragen wird. Um die Kette ohne Ende nicht den Feuergasen auszusetzen, sind keine Feuerzüge zwischen den einzelnen Muffeln angebracht. Die Feuergase umspülen daher die Muffeln nur in einem einzigen Zuge.

Die Einrichtung des Ofens, wie sie in der Patentschrift 1892, S. 321, dargelegt ist, erinnert an die des O'Hara-Ofens, welcher in Bd. I, S. 74, beschrieben ist. Ueber die Einführung dieses Ofens ist bisher nichts bekannt geworden.

Die Röstung in Oefen mit beweglicher Arbeitskammer.

Derartige Oefen sind rotirende Cylinder, in welchen die Flamme von dem Erze getrennt ist. Ein solcher Ofen ist von Koehler in Lipine (Deutsch. R.-Patent 57 522 vom 7. Mai 1890) vorgeschlagen worden. Derselbe stellt einen rotirenden mit feuerfestem Futter versehenen Cylinder aus Gusseisen oder Schmiedeeisen mit Gasfeuerung dar.

In dem dem Ofeninnern zugekehrten Theile des Futters sind der Axe des Cylinders parallel laufende Canäle angebracht, durch welche die brennenden Gase hindurchziehen.

In dem der Peripherie des Ofens zugewandten Theile des Futters sind Luftcanäle ausgespart, welche den Heizcanälen parallel laufen. In denselben wird die Oxydationsluft, welche den entgegengesetzten Weg nimmt wie die Röstgase, vorgewärmt und tritt durch ein in der Ofenaxe liegendes Rohr an dem einen Ende des Cylinders ein. Die Röstgase treten durch ein gleichfalls in der Ofenaxe liegendes Rohr am entgegengesetzten Ende des Ofens aus. Die Zinkblende wird in kleinen Portionen durch eine mit Trichter versehene Aufgebevorrichtung selbstthätig in den Ofen an dem einen Ende desselben eingeführt und an dem entgegengesetzten heissesten Ende desselben selbstthätig ausgetragen. Der Ofen ist also ein solcher mit continuirlichem Betriebe.

[1]) The Mineral-Industry 1894, p. 215.

Digitized by Google

Im Innern des Cylinders sind mit Ueberfallöffnungen versehene Scheidewände angebracht, welche denselben gewissermaassen in mehrere Kammern eintheilen. Dieselben sollen ein Zurücktreten der in den hinteren Kammern bereits angereicherten Röstgase verhüten.

Dieser Ofen hat versuchsweise in Lipine in Anwendung gestanden und soll recht günstige Ergebnisse geliefert haben. Eine definitive Anwendung desselben hat, wahrscheinlich wegen der nicht unerheblichen Anlagekosten, bis jetzt noch nicht stattgefunden.

Ein rotirender Cylinder mit Feuerzügen in der Ofenaxe, der Mac Douglas-Ofen, welcher gleichfalls zum Rösten von Schwefelmetallen vorgeschlagen wurde, ist Bd. I, S. 84 beschrieben und durch Figuren erläutert.

Verwendung der Gefässofen-Röstgase.

Die Röstgase der Gefässöfen werden bis jetzt, von einigen Ausnahmen abgesehen, zur Herstellung von englischer Schwefelsäure verwendet, deren Fabrikationsweise als bekannt vorausgesetzt wird.

Sie lassen sich aber auch zur Herstellung von Schwefelsäure-Anhydrid, von flüssiger Schwefliger Säure, von Natriumsulfat, von Schwefelwasserstoff, von Natriumthiosulfat, von Schwefel, von Kupferlösungen verwenden.

Die Herstellung der gedachten Körper, mit Ausnahme des Schwefels, ist aber wegen des beschränkten Absatzes derselben nur unter bestimmten localen Verhältnissen mit Vortheil ausführbar.

Das Schwefelsäure-Anhydrid wird auf der Muldenhütte bei Freiberg und auf der Chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg aus Röstgasen von kiesigen Blei- und Silbererzen bzw. aus Pyriten, welche in Kilns und Gerstenhöfer Oefen bzw. in Kiesbrennern erhalten worden sind, hergestellt. Dasselbe würde sich ebenso gut auch aus den in Gefässöfen erhaltenen Röstgasen der Zinkblende herstellen lassen. Wegen des beschränkten Marktes des Anhydrids (Anwendung zur Herstellung von Nordhäuser Schwefelsäure, welche ihrerseits in der Erdwachs- und Theerfarben-Industrie benutzt wird) hat indess die Herstellung desselben auf Blende-Röstanstalten bisher noch keinen Boden gefunden.

Zur Herstellung des Anhydrids werden die Röstgase zuerst behufs Entfernung des Wasserdampfes aus denselben in mit Koks, Thonscherben oder Quarzstücken gefüllte Bleithürme geleitet, in welchen concentrirte Schwefelsäure herabrieselt und dann in von aussen erhitzte Gefässe geführt, in welchen sich platinirter Asbest befindet. Durch die katalytische Wirkung des Platins werden Schweflige Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäure-Anhydrid vereinigt. Da die Röstgase durch Stickstoff und Luft in hohem Maasse verdünnt sind, so wird höchstens die Hälfte der in denselben enthaltenen Schwefligen Säure in Schwefelsäure-Anhydrid verwandelt. Aus den Contact-Gefässen werden die anhydridhaltigen Gase in

Digitized by Google

Thürme geführt, in welchen concentrirte Schwefelsäure herunterrieselt und das Anhydrid absorbirt. Aus der so erhaltenen anhydridhaltigen Schwefelsäure wird das Anhydrid abdestillirt. Die aus den Absorptionsthürmen austretenden Gase enthalten noch die nicht in Anhydrid verwandelte Schweflige Säure und werden mit den zur Schwefelsäurefabrikation bestimmten Röstgasen in Bleikammern geleitet.

Flüssige Schweflige Säure wird aus den Röstgasen von der Röstung der Zinkblende in Gefässöfen auf der Zinkhütte zu Hamborn bei Oberhausen und auf der Zinkhütte Silesia bei Lipine (Oberschlesien) hergestellt. Bei der bisher noch nicht sehr ausgedehnten Verwendung der flüssigen Schwefligen Säure (zur Herstellung der Sulfit-Cellulose, zur Kälteerzeugung, zur Fabrikation von Zucker, zum Bleichen) und bei den hohen Kosten der Anlagen zur Herstellung derselben ist nicht zu erwarten, dass die Erzeugung derselben aus Röstgasen in der nächsten Zeit eine allgemeine Verbreitung gewinnen wird. Auf der Guidohütte bei Chropaczow in Oberschlesien, wo das Verfahren längere Zeit in Anwendung stand, ist dasselbe vor Kurzem eingestellt worden. Man richtet dort eine Schwefelsäurefabrik ein. Das betreffende Verfahren ist von Schröder und Hänisch angegeben worden. Da dasselbe die gasförmige Schweflige Säure aus den Röstgasen der Gefässöfen im Zustande grösster Concentration ausscheidet, in welchem sie auch zu anderen Zwecken Verwendung finden kann, so verdient es eine nähere Betrachtung.

Das Verfahren (Deutsche Patente 26 181, 27 581, 36 721) besteht darin, die Schweflige Säure aus den Röstgasen durch in einem Koksthurme herabtröpfelndes Wasser zu absorbiren, aus diesem Wasser durch Hitze die Schweflige Säure in concentrirtem Zustande, nur mit einem Theile Wasserdampf vermischt, auszutreiben, aus dem Gasgemisch den Wasserdampf durch concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalcium auszuscheiden und die so erhaltene concentrirte gasförmige Schweflige Säure mit Hülfe eines Compressors zu verflüssigen.

Aus den Gasen der Flammöfen lässt sich nach diesem Verfahren concentrirte Schweflige Säure nicht mit Vortheil darstellen. Die Herstellung concentrirter Schwefliger Säure wird erst bei Gasen, welche mindestens 4 Volumprocente Schweflige Säure enthalten, wie sie in Schachtöfen und Gefässöfen entwickelt werden, lohnend.

Was nun die Ausführung des Verfahrens anbetrifft, so geschieht die Absorption der Schwefligen Säure aus den Röstgasen in mit Wasser berieselten Koksthürmen.

Das Austreiben der Schwefligen Säure aus dem Wasser geschieht in drei verschiedenen Apparaten, in welchen theils die Wärme der Röstgase, theils die latente Wärme des Wasserdampfes, welcher beim Austreiben der Schwefligen Säure aus dem die letztere enthaltenden Wasser entwickelt wird, theils die Wärme des von der Schwefligen Säure befreiten Wassers zur Geltung kommen. Zuerst wird das saure Wasser in ein System von

Digitized by Google

niedrigen aus Blei hergestellten Kammern geführt, in welchen eine Vorwärmung desselben durch das die Kammern umgebende entsäuerte noch heisse Wasser erfolgt. Dann gelangt es in geschlossene Bleipfannen, unter welchen die aus den Oefen austretenden heissen Röstgase hinziehen, ehe sie in den Absorptionsthurm treten, und durch Abgabe ihrer Wärme an die Pfannen die in denselben enthaltene Flüssigkeit zum Kochen bringen. Die Schweflige Säure entweicht in Folge dessen aus der kochenden Flüssigkeit und tritt in den Entwässerungsapparat. Die kochende noch nicht ganz entsäuerte Flüssigkeit wird aus den Bleipfannen in eine sog. Colonne abgelassen, in welcher die letzten Antheile von Schwefliger Säure aus derselben durch directen Wasserdampf entfernt werden und der Wasserdampf durch eingespritztes kaltes Wasser von der Schwefligen Säure geschieden wird. Das entsäuerte heisse Wasser dient zum Vorwärmen des aus dem Absorptionsthurme austretenden sauren Wassers, indem man es aus der Colonne durch ein System von Bleikammern strömen lässt, welche die das saure Wasser enthaltenden Bleikammern umgeben.

Die Scheidung des Wasserdampfes von der aus dem Wasser ausgetriebenen Schwefligen Säure geschieht am besten dadurch, dass man das Gasgemisch in einem mit Koks gefüllten Thurme emporsteigen lässt, in welchem concentrirte Schwefelsäure herabrieselt, welche alles Wasser aufnimmt.

Die auf diese Weise vollständig entwässerte Schweflige Säure wird durch eine Compressionspumpe (aus Bronce) verflüssigt und in eisernen Gefässen von hinreichender Stärke angesammelt. Der zur Verflüssigung anzuwendende Druck beträgt je nach der Jahreszeit 2 bis 3,5 Atmosphären. Die beigemengten schwer zu verdichtenden Gase werden durch ein im Sammelgefässe angebrachtes Ventil in den Absorptionsthurm für die Röstgase entlassen. Die Versendung der flüssigen Schwefligen Säure geschieht in Gefässen aus Eisen. Dieselbe enthält 99,8% reine SO_2.

Die aus den Zinkblende-Röstöfen in Hamborn und Lipine austretenden Röstgase enthalten gegen 6 Volumprocente Schweflige Säure. In den Absorptionsthürmen wird die Schweflige Säure aus diesen Gasen bis auf 0,05 Volumprocente absorbirt. Das Wasser, welches aus den Thürmen austritt, enthält 12 kg Schweflige Säure im cbm.

Die Einrichtung der Anlage zur Herstellung flüssiger Schwefliger Säure aus den Röstgasen erhellt aus der nachstehenden Figur 41[1]).

Die Röstgase gelangen aus den Röstöfen durch den Canal a in den Absorptionsthurm b. Auf dem Wege nach dem letzteren geben sie ihre Hitze an die Bleipfannen e ab. Sie steigen in dem mit Koks gefüllten Bleithurme in die Höhe und werden durch das aus dem Vertheilungskasten V in denselben eingeführte Wasser von ihrer Schwefligen Säure befreit. Die

---

1) Zeitschr. für angewandte Chemie 1888. S. 448. Lunge, Soda-Industrie Bd. I. S. 264.

Digitized by Google

am oberen Ende des Thurmes anlangenden, aus Stickstoff, Sauerstoff und nur noch sehr geringen Mengen von Schwefliger Säure bestehenden Gase werden durch das absteigende Rohr c in den Essencanal bzw. in die Esse geführt.

Das die Schweflige Säure gelöst enthaltende Wasser tritt durch das Rohr d am Fusse des Thurmes zuerst in einen Vorwärm-Apparat. Derselbe ist in der Figur 41 weggelassen, dagegen in der Figur 42 besonders dargestellt. Derselbe besteht aus einer Reihe flacher, übereinanderliegender Bleikammern von je 4 cm Tiefe. Die Bleikammern bilden 2 Systeme. In dem einen System steigt die zu erwärmende saure Flüssigkeit in die Höhe, während in dem anderen Systeme das heisse entsäuerte Wasser herunterfliesst und seine Wärme an die aufsteigende Flüssigkeit abgiebt. Die Kammern sind zu diesem Zwecke so übereinandergelegt, dass stets auf eine Kammer des einen Systems eine Kammer des anderen Systems folgt.

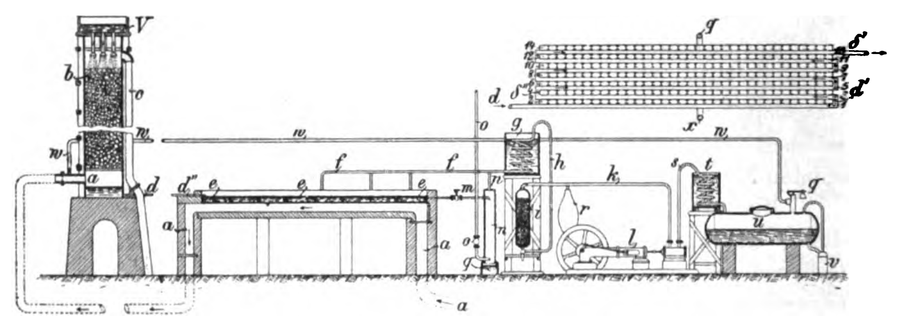


Fig. 41 und 42.

In den Kammern mit ungeraden Ziffern (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13) steigt das saure Wasser in die Höhe, während in den Kammern mit geraden Ziffern (14, 12, 10, 8, 6, 4, 2) das heisse entsäuerte Wasser herunterfliesst. Die auf einander folgenden Kammern jedes Systems sind unter sich an einer Seite so mit einander verbunden, dass die Verbindung die ganze Seitenlänge der Kammer einnimmt. Die einzelnen Kammern sind durch im Innern derselben angebrachte Bleistreifen, welche in der Stromrichtung der Flüssigkeiten liegen, abgesteift. Das aus dem Absorptionsthurme ausfliessende saure Waser tritt nun bei d in die Kammer 1, steigt bei d' in die Kammer 2, bei d'' in die Kammer 3 u. s. f. bis es bei δ' aus der letzten Kammer (13) angewärmt austritt, um bei d'' in die Bleipfannen e zu fliessen. Das entsäuerte heisse Wasser macht den umgekehrten Weg. Dasselbe tritt durch das Rohr q in die oberste Kammer 14, durchfliesst dieselbe und gelangt am Ende derselben durch die in der Figur nicht sichtbare Verbindung in die Kammer 12, aus dieser in die Kammer 10 u. s. f., bis es nach Abgabe des grössten Theiles seiner Wärme am Ende der Kammer 2 durch das Rohr x ausfliesst.

Digitized by Google

Die so durch das entsäuerte heisse Wasser vorgewärmte saure Flüssigkeit gelangt durch das Rohr d″ in die bedeckten Bleipfannen e, welche sie nach einander durchfliesst. Hier wird sie durch die unter den Pfannen hinströmenden heissen Röstgase zum Sieden erhitzt und entlässt in Folge dessen die Schweflige Säure mit einem Theile Wasserdampf. Das Gasgemisch strömt durch das Rohr f in die mit Wasser gekühlte Schlange g, in welcher ein Theil des Wasserdampfes condensirt wird und durch das gedachte Rohr in die Pfannen bzw. in die Colonne zurückfliesst, und dann durch das Rohr h in den Trockenthurm i, in welchem durch mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Koks der letzte Antheil des Wasserdampfes zurückgehalten wird. Aus dem Trockenthurme gelangt die Schweflige Säure durch das Rohr k in den Compressor. Zur Regelung der Compression ist ein Taffet-Sack r in das Rohr k eingeschaltet. Nach der Grösse desselben wird die Bewegung der Pumpe l regulirt. Das Gas wird durch das Rohr s in die Schlange t gedrückt, in welcher es verflüssigt wird. Die flüssige Schweflige Säure fliesst aus der Schlange in einen Kessel u aus Schmiedeeisen. Die von der Flüssigkeit mitgerissenen Gase (Sauerstoff und Stickstoff) treten nach Oeffnung eines auf dem Kessel angebrachten Ventils q in das Rohr w, welches sie in den Absorptionsthurm führt. Aus dem Kessel lässt man die flüssige Schweflige Säure in Flaschen aus Schmiedeeisen v von 50 oder 100 kg Inhalt oder in Kesselwagen von 10 t Inhalt ab.

Die in den Pfannen e zurückgebliebene siedende Flüssigkeit hält noch geringe Mengen von SO_2 zurück. Zur Gewinnung der letzteren lässt man sie durch das Rohr m in die Colonne n treten. Hier wird sie einerseits durch unten (Rohr o) eintretenden Wasserdampf ausgekocht, während andererseits am oberen Ende Wasser eingespritzt wird. Die Schweflige Säure und der Wasserdampf steigen in dem Thurm in die Höhe, werden zum Theil von der herabrieselnden Flüssigkeit condensirt und unten angekommen wieder ausgetrieben. Von den am oberen Ende der Colonne austretenden Gasen wird der Wasserdampf durch das eingespritzte Wasser condensirt, welches letztere wieder nach unten fliesst. Ein Theil der Schwefligen Säure wird hier durch das Wasser absorbirt. Da die Menge desselben aber nur zur Absorption eines verhältnissmässig kleinen Theiles der Schwefligen Säure ausreicht, so entweicht der grösste Theil der letzteren durch das Rohr p in die Schlange g und vereinigt sich daselbst mit der aus den Pfannen e ausgetriebenen Schwefligen Säure. Die in der Colonne herabrieselnde Flüssigkeit verliert allmälich ihre Schweflige Säure und gelangt, durch den Wasserdampf zum Sieden gebracht, frei von Schwefliger Säure auf dem Boden der Colonne an, von wo sie durch das Rohr q in die oben beschriebenen Bleikammern tritt und das aus dem Absorptionsthurme kommende saure Wasser vorwärmt.

Die Colonne, ein im unteren Theile mit Thontellern, im oberen Theile mit Koks gefüllter Thurm hat in der letzten Zeit Verbesserungen erfahren

Digitized by Google

(D. R. P. 36721. D. R. P. 52025). Die Einrichtung der Colonne D. R. P. 36721 ist aus Fig. 43 ersichtlich. Durch a treten die heissen Dämpfe ein, durch die Brausse b wird Wasser eingespritzt, durch das Rohr d tritt Schweflige Säure aus. Durch das Rohr e tritt die entsäuerte, bis zum Siedepunkte erhitzte Flüssigkeit aus. Durch die Thonteller wird die herabrieselnde Flüssigkeit aufgehalten und dadurch der Wirkung des aufsteigenden Dampfes mehr ausgesetzt.

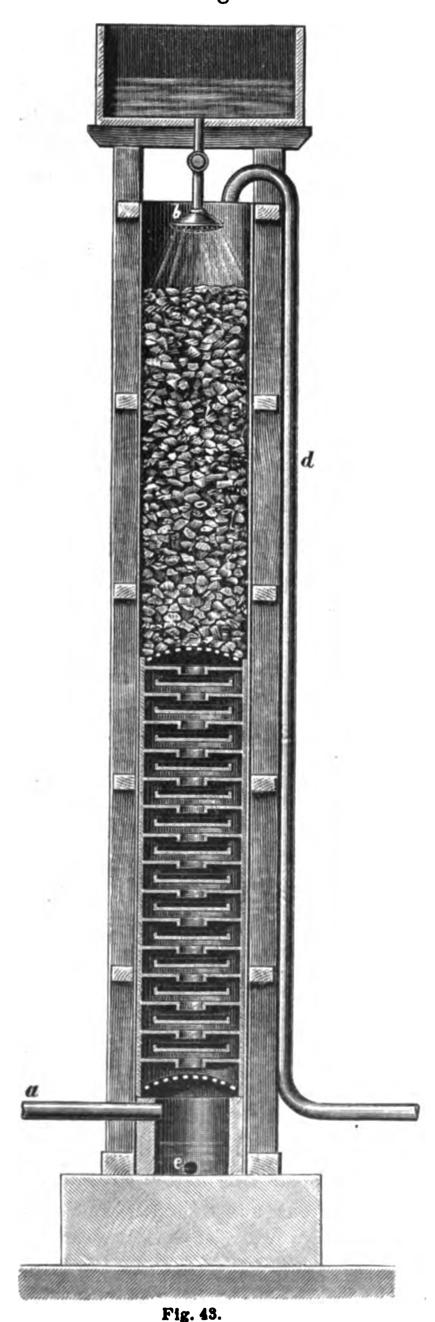


Fig. 43.

Die Flaschen, in welchen die flüssige Schweflige Säure zum Versand gelangt, sind aus den Figuren 44 und 45 ersichtlich. Dieselben besitzen ein Auslassventil c (Schraubenventil), welches beim Versand durch die Kappe a bedeckt wird. Will man SO_2 in Gasform verwenden, so stellt man die Flasche aufrecht (Figur 44), dreht die Spindel des Schraubenventils c mit Hülfe eines Schlüssels und entfernt den Verschluss des Stutzens b. Es tritt dann gasförmige Schweflige Säure durch den Stutzen b aus. Das Gas tritt so lange aus, bis die Temperatur in Folge der Verdunstung der Flüssigkeit auf — 10° sinkt. Ein weiteres Austreten des Gases erfolgt erst, wenn die Flasche von aussen wieder eine hinreichende Menge von Wärme aufgenommen hat.

Will man die Schweflige Säure als Flüssigkeit verwenden, so legt man die Flasche so, dass der Stutzen b sich oben befindet (Figur 45). Es wird dann durch den Druck des Gases flüssige Schweflige Säure durch den Stutzen bzw. durch ein an denselben angeschraubtes Blei- oder Kautschuck-

Digitized by Google

rohr ausgepresst. Es kann dann der ganze Inhalt der Flasche an SO_2 durch das bis auf den Boden derselben reichende gebogene Rohr n ausgedrückt werden. Die Flaschen werden zur Vermeidung von Explosionen auf einen Druck von 50 Atmosphären geprüft. Die Dampfspannung der Schwefligen Säure beträgt bei $+10^0 = 1,26$ Atmosphären, bei $20^0 = 2,24$ Atm., bei $30^0 = 3,51$ Atm., bei $40^0 = 5,15$ Atm. Man verwahrt die Flaschen am besten an Orten auf, deren Temperatur 40^0 nicht übersteigt.

Die aus Gefässöfen entbundene Schweflige Säure ist auch zur Herstellung von Natriumsulfat aus Kochsalz nach dem Verfahren von Hargreaves, wie es auf einer Reihe englischer Sodafabriken und seit dem Jahre 1890 auch auf der chemischen Fabrik Rhenania zu Stolberg bei Aachen ausgeführt wird, geeignet. Dasselbe besteht darin, dass man die Röstgase mit Luft und Wasserdampf in durch eine Feuerung von aussen erhitzte Cylinder aus Gusseisen leitet, in welchen sich auf einem Eisenroste kugelförmige Stücke von Kochsalz befinden. Es bildet sich hierbei unter Entstehung von Salzsäure Natriumsulfat.

Zur Herstellung von Schwefelwasserstoff sind die gedachten Röstgase gleichfalls verwendbar, indem man sie gemeinschaftlich mit Wasserdampf durch Schachtöfen leitet,

Fig. 44.



Fig. 45.

in welchen sich glühende Koks befinden. Die letzteren werden durch zeitweises Durchleiten von Luft glühend erhalten. Der Schwefelwasserstoff bildet sich nach der Gleichung:

$$SO_2 + H_2O + 3C = H_2S + 3CO.$$

Schwefelwasserstoff wird indess nur selten und nur in beschränktem Maasse (zum Ausfällen von Metallen [Cu, Ag] aus Lösungen) angewendet, so dass sich zur Einführung dieses Verfahrens auf Blende-Röste-Anlagen keine Aussicht bietet.

Natriumthiosulfat kann man mit Hülfe der Röstgase der Gefässöfen dadurch erhalten, dass man dieselben in eine Lösung von Schwefelnatrium leitet. Es bildet sich dann unter Ausscheidung von Schwefel das gedachte Salz. Die Verwendung desselben (Extraction von Silber) ist indess auch eine sehr beschränkte, so dass auch die Herstellung dieses Salzes aus den Blende-Röstgasen ausgeschlossen ist.

Digitized by Google

Schwefel hat zwar einen ausgedehnten Markt, indessen ist die Herstellung desselben aus den Röstgasen der Gefässöfen ziemlich kostspielig und desshalb noch nicht im Grossen ausgeführt worden.

Die Herstellung desselben kann aus den Röstgasen der Gefässöfen direct durch Einleiten derselben in Lösungen der Polysulfide des Schwefelnatriums und Schwefelcalciums oder durch Einwirkenlassen der Röstgase auf Schwefelwasserstoff oder auch indirect nach vorgängiger Ausscheidung der Schwefligen Säure aus denselben und Reduction der letzteren durch Kohle oder Leuchtgas erfolgen.

Aus Polysulfiden der alkalischen Erden wird man nur dann, wenn dieselben als lästige Nebenerzeugnisse anderer Prozesse (verwitterte Rückstände von der Leblanc-Soda-Fabrikation) kostenlos zur Verfügung stehen, Schwefel herstellen.

Mit Hülfe von Schwefelwasserstoff kann man dadurch Schwefel aus den Röstgasen erhalten, dass man beide Gase in Holzthürmen, in welchen Chlorcalciumlauge herabrieselt, emporsteigen lässt. Der Schwefel scheidet sich dann nach der Gleichung

$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$$

aus. Die Gase werden am unteren Ende des Thurmes eingeführt, während die Chlorcalciumlauge, welche die Ausscheidung des Schwefels in körniger Form veranlasst, oben einfliesst und über alternirend gelegte Holzplatten nach dem unteren Ende des Thurmes herabrieselt. Der auf den Platten niedergeschlagene Schwefel tritt mit der Chlorcalciumlauge aus den Thürmen in eine Reihe untereinandergestellter Bottiche, in welchen er sich zu Boden setzt, während man die geklärte Lauge von Neuem auf die Thürme pumpt. Der Schwefel wird nach Schaffner's Methode unter Wasser durch Dampf von $2\,^1/_2$ Atm. Spannung geschmolzen.

Den Schwefelwasserstoff kann man, falls er nicht als Nebenerzeugniss gewisser Prozesse (Behandeln von Schwefeleisen enthaltenden Schwefelmetallen mit verdünnter Schwefelsäure) erhalten wird, wie oben dargelegt, dadurch herstellen, dass man einen Theil der Röstgase zusammen mit Wasserdampf durch eine Säule glühender Koks leitet. Auch lässt er sich (Verfahren von Chance) durch Behandeln der Rückstände von der Leblanc-Soda-Fabrikation (einfach Schwefelcalcium) mit Kohlensäure herstellen.

Dieses Verfahren ist nur dann zu empfehlen, wenn Schwefelwasserstoff ohne grosse Kosten erhalten werden kann.

Durch **Reduction der Schwefligen Säure mit Hülfe von Kohle** lässt sich **Schwefel** nur aus concentrirten Röstgasen, wie sie zur Herstellung der flüssigen Schwefligen Säure nach dem Verfahren von Schröder und Hänisch dienen, herstellen.

Aus den Röstgasen der Gefässöfen lässt er sich daher nicht direct, sondern erst nach vorgängiger Concentration derselben mit Hülfe von Wasser gewinnen. Bei der früher versuchten Gewinnung des Schwefels aus ver-

Digitized by Google

dünnten Röstgasen verbrannte in Folge des Gehaltes derselben an Luft ein Theil Kohle unnütz und in Folge der Verdünnung der Schwefligen Säure durch indifferente Gase trat nur eine unvollkommene Reduction derselben zu Schwefel ein.

Die Gewinnung des Schwefels aus der mit Hülfe von Wasser in der oben dargelegten Art concentrirten Schwefligen Säure ist Schröder und Hänisch patentirt worden.

Die concentrirte Schweflige Säure wird zuerst durch eine mit glühendem Koks gefüllte Muffel und dann durch eine zweite stehende Muffel, welche glühende indifferente Körper, sogen. Intactstoffe, wie Chamottesteine, Ziegelsteine u. dergl. enthält, geleitet. In der mit Koks gefüllten Muffel wird ungefähr die Hälfte der Schwefligen Säure zu Schwefel reducirt, während in der zweiten Muffel die noch vorhandene SO_2 und die in der ersten Muffel gebildeten Gase Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid so auf einander einwirken, dass Kohlensäure und Schwefel entstehen. Die Schwefeldämpfe und die Kohlensäure treten aus der zweiten Muffel in eine Condensationskammer, in welcher der grösste Theil des Schwefels als Flüssigkeit, ein kleiner Theil aber in der Form von Schwefelblumen erhalten wird. Bei auf der Grillo'schen Zinkhütte Neumühl-Hamborn ausgeführten Versuchen wurden auf diese Art 99 Vol.-Proc. Schweflige Säure zu Schwefel reducirt. Die aus der Kondensationskammer austretenden Gase enthielten 96 bis 97 Vol.-Proc. Kohlensäure und 2 bis 3 Vol.-Proc. Kohlenoxyd.

Nach dem Patente von Schröder und Hänisch kann die Reduction der Schwefligen Säure anstatt durch Koks auch durch Kohlenoxyd, Leuchtgas oder ein kohlenstoffreiches Gasgemisch erfolgen.

Ueber den ökonomischen Erfolg der Schwefelgewinnung in der gedachten Weise lässt sich ein Urtheil zur Zeit noch nicht abgeben, da sie bisher noch nicht im Grossen ausgeführt worden ist. Die mit Hülfe von Wasser hergestellte concentrirte Schweflige Säure ist bisher ausschliesslich zur Herstellung von flüssiger Schwefliger Säure verwendet worden.

Die Verwendung der aus den Gefässöfen austretenden Röstgase zur Herstellung von Kupferlösungen ist nur unter ganz localen Verhältnissen und auch dann nur in ganz beschränktem Maasse möglich, z. B. zum Ausziehen des Kupfers aus armen oxydischen oder gesäuerten Kupfererzen, zur Auflösung des Kupfers aus Gold oder Silber enthaltendem Cementkupfer. Im ersteren Falle lässt man die Röstgase zusammen mit Wasserdampf und Salpetergasen unter die auf einem Rost von Steinen oder Holz liegenden Erze treten.

Im zweiten Falle bedient man sich der Rössler'schen Vorrichtung. Dieselbe, Fig. 46, ist ein Gefäss aus Schmiedeeisen A, in welchem sich eine Lösung von Kupfervitriol befindet. Durch einen Körting'schen Injector B wird der Rauch, durch einen Vertheilungsring in feine Strahlen zertheilt, in die Flüssigkeit gepresst. Die Schweflige Säure verwandelt sich

Digitized by Google

hierbei in Schwefelsäure, indem das schwefelsaure Kupferoxyd zu schwefelsaurem Kupferoxydul reducirt wird. Die gebildete Schwefelsäure löst das zugesetzte Gold und Silber enthaltende Cementkupfer unter Abscheidung von Gold und Silber auf. Stickstoff und Sauerstoff treten durch das Rohr

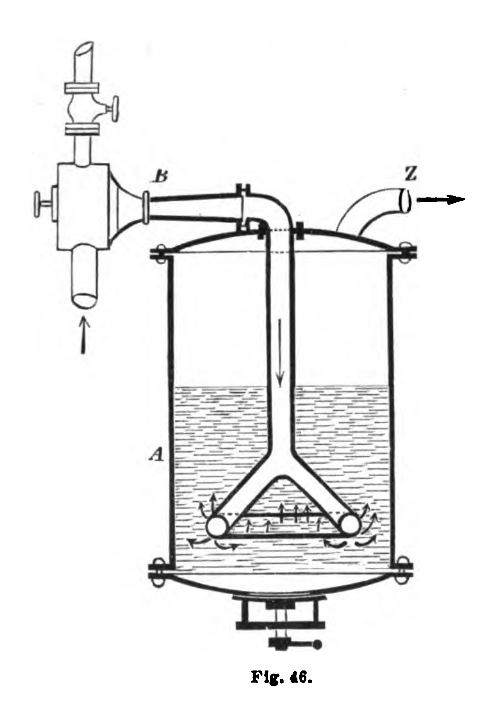


Fig. 46.

Z aus. Diese Vorrichtung steht auf der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. in Anwendung. Die Gase, welche die Schweflige Säure enthalten, werden beim Auflösen von goldhaltigem Silber in concentrirter kochender Schwefelsäure entwickelt.

2. Der Reductionsprozess oder die Verarbeitung der gebrannten bzw. gerösteten Erze auf Zink.

Die Reduction des Zinks aus den vorbereiteten Erzen geschieht durch Erhitzen derselben mit Kohle bis zur Weissglut in Gefässen aus feuerfestem Thon. Das Zink wird hierbei in Dampfform abgeschieden und in Vorlagen aus Thon aufgefangen. Das Reductionsverfahren characterisirt sich hiernach als ein „zusammengesetztes Verdampfungsverfahren“ und speciell als ein Destillationsprozess.

Die diesem Verfahren zu unterwerfenden Erze enthalten das Zink als Oxyd oder Silicat. Kleine Mengen des Zinks sind in Folge unvollkommener Röstung der Zinkblende als Schwefelzink und als Zinksulfat

Digitized by Google

vorhanden. Ist Eisen vorhanden, so ist der an Metalle gebundene Schwefel hauptsächlich an Eisen gebunden.

Von fremden Körpern sind in den gebrannten bzw. gerösteten Zinkerzen häufig Oxyde und Silicate des Eisens und Mangans, Schwefeleisen, Bleioxyd, Bleisulfat, Bleisilicat, Thonerdesilicate, Quarz, Calciumsulfat, Baryumsulfat, Antimoniate und Arseniate, Kalk, Magnesia, Cadmiumoxyd und Silber anwesend.

Das Zink wird aus dem Oxyde durch Kohle sowohl als auch durch Kohlenoxyd reducirt. Bei der Reduction des Zinks durch Kohle wird Kohlenoxyd gebildet, welches seinerseits aus Zinkoxyd unter Bildung von Kohlensäure Zink abscheidet. In welchem Maasse das Kohlenoxyd neben der Kohle an der Reduction Theil nimmt, ist uns nicht bekannt. Auf alle Fälle wird die gebildete Kohlensäure sofort nach ihrer Entstehung durch die im Ueberschusse vorhandene Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, so dass sie keine Gelegenheit findet, die Zinkdämpfe wieder zu oxydiren. Nur beim Mangel an Kohle würde die Kohlensäure bei Rothglut das Zink in Zinkoxyd verwandeln.

Dass in den aus den Reductionsgefässen austretenden Gasen nach Beginn der Destillation in der That nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure enthalten sind, ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen derselben[1]).

	Gase aus Röhren (Letmathe)				
	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlensäure	0,48	1,06	0,11	1,10	0,82
Kohlenoxyd	n. best.	92,16	97,12	n. best.	98,04
Wasserstoff	5,32	1,83	n. best.	n. best.	0,72
Stickstoff	n. best.	1,01	0,41	n. best.	Spur.

Die unter 5. angeführten Gase entwichen unmittelbar vor Beendigung der Destillation. Vor Beginn der Destillation enthielten die Gase eine grössere Menge Kohlensäure und Wasserstoff sowie auch eine gewisse Menge Methan, wie die nachstehende Analyse derselben[2]) darlegt.

Kohlensäure	15,58
Kohlenoxyd	38,52
Methan	4,17
Wasserstoff	41,70
Stickstoff	Spur.

Das Methan und zum Theil auch der Wasserstoff rühren von der Entgasung der als Reductionsmittel benutzten mageren Steinkohle her. Ein anderer Theil des Wasserstoffs rührt von der Zersetzung des in der Beschickung enthaltenen Wasserdampfes durch die glühende Kohle her. Von dieser Zersetzung rührt auch ein Theil der Kohlensäure und des

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 237, 390 (Fischer). B.- und H. Ztg. 1880, S. 371.
[2]) l. c.

Digitized by Google

Kohlenoxyds her. Ein anderer Theil der Oxyde des Kohlenstoffs ist durch die Einwirkung der noch im Gefässe vorhandenen Luft auf die Kohle entstanden.

Die Gase, welche auf der Hütte Münsterbusch bei Stolberg bei dem Reductionsprozesse den Muffeln entströmten, zeigten die nachstehende Zusammensetzung:

	1.	2.
Kohlensäure	0,09	0,11
Kohlenoxyd	95,36	97,42
Wasserstoff	3,72	1,20
Stickstoff	0,61	0,92.

Aus dem Zinksilicat wird das Zink nur durch feste Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd reducirt.

Die Zinkdämpfe entweichen mit den bei der Reduction gebildeten Gasen aus den Gefässen in Vorlagen, in welchen sie sich condensiren, während die Gase entweder direct in die Luft oder in Vorrichtungen entweichen, in welchen die von ihnen mitgerissenen metallischen Körper aufgefangen werden.

Das im Zustande der Schwefelverbindung vorhandene Zink wird durch Kohle nicht ausgeschieden. Es verbleibt daher in den Rückständen von der Destillation. Nur bei einem grösseren Gehalte der Erze an Eisenoxyd oder basischen Silicaten des Eisens wird aus diesen Körpern durch die Kohle Eisen reducirt, welches aus dem Schwefelzink das Zink unter Bildung von Schwefeleisen ausscheidet. Die Bildung von Schwefeleisen ist aber nicht erwünscht, weil dieser Körper die Destillirgefässe zerfrisst.

Das in den Erzen vorhandene Zinksulfat wird zum grössten Theile zu Schwefelzink reducirt, welches sich ebenso verhält wie das bei der Röstung der Zinkblende unzersetzt gebliebene Schwefelzink.

Eisenoxyd wird zu Eisenoxydul reducirt und bildet mit etwa vorhandener Kieselsäure sowie mit etwa vorhandenen sauren Silicaten Schlacken. Die Eisenoxydulsilicate verbinden sich mit anderen etwa vorhandenen Silicaten zu leichtflüssigen Doppelsilicaten. Auch sind sie im Stande, bei der Berührung mit den Wandungen der Gefässe die Kieselsäure und die Silicate derselben aufzulösen und dadurch zum Undichtwerden und zur raschen Zerstörung der Gefässe beizutragen. Sie umhüllen ferner Theile der Beschickung und veranlassen das in derselben enthaltene Zink dadurch, in den Rückständen zu verbleiben. Basische Eisenschlacken haben die besondere Eigenschaft, Zinkoxyd aufzunehmen und dasselbe dadurch der Reduction zu entziehen. Schliesslich wird beim Mangel an Kieselsäure aus den basischen Eisenschlacken sowohl wie aus dem Eisenoxyd durch die Kohle Eisen ausgeschieden, welches letztere unter Bildung von Schwefeleisen zerlegend auf andere Schwefelmetalle einwirkt.

Manganoxyd wird durch die Kohle zu Oxydul reducirt, welches letztere mit der Kieselsäure eine sehr leichtflüssige Schlacke bildet, welche

Digitized by Google

Theile der Beschickung einhüllt und dadurch der gewünschten Reaction entzieht. Ein Gehalt der Erze an Manganoxyd oder Mangansilicat wirkt durch Bildung von leichtflüssigen Doppelsilicaten mit den Bestandtheilen der Gefässwände auf eine rasche Zerstörung der letzteren hin.

Schwefeleisen erleidet bei dem Reductionsprozesse keine Veränderung. Dasselbe wirkt dadurch besonders nachtheilig, dass es die Wände der Gefässe durchdringt und dieselben undicht macht.

Bleioxyd wird zu Blei reducirt, welches theils verflüchtigt und mit dem Zink in den Vorlagen aufgefangen wird, theils in den Rückständen verbleibt. So lange es in nicht zu grossen Mengen vorhanden ist und so lange sich nur reducirende Gase in der Retorte befinden, liegt bei der leichten Reducirbarkeit des Bleioxyds die Gefahr der Bildung von Bleisilicat und damit der schnellen Zerstörung der Retortenwandungen nicht vor. Sind aber grössere Mengen von Bleioxyd in der Beschickung vorhanden, so kann ein Theil desselben bei der Temperatur, bei welcher die Schlackenbildung eintritt, noch unreducirt sein und Silicat bilden. Der nämliche Fall tritt auch bei dem Vorhandensein geringer Mengen von Bleioxyd ein, wenn während des Destillationsprozesses grössere Mengen von Luft in die Retorten gelangen. Während man früher der Ansicht war, dass schon geringe Mengen von Blei (2 %) zu einer raschen Zerstörung der Wände der Retorten Anlass gäben, ist gegenwärtig der Nachweis erbracht, dass durch einen Bleigehalt der Beschickung bis 8 % die Haltbarkeit der Retorten nicht wesentlich beeinträchtigt wird. So werden zu Ampsin (Laminne Werke) und Corphalie Erze mit 5 bis 8 % Blei und 52 % Zink, zu Bleiberg mit 5 bis 8 % Blei mit gutem Erfolge verarbeitet. Die Retortenrückstände, welche bis 9 % Blei in der Gestalt kleiner Kugeln enthalten, werden unter Kollermühlen gemahlen und dann auf Setzsieben gesetzt, wodurch man deren Bleigehalt bis auf 39 % anreichert. Auf Wilhelminenhütte bei Schoppinitz hat man unbeschadet der Haltbarkeit der Muffeln Erze mit 10 % Blei verhüttet.

Bleisulfat wird zu Schwefelblei reducirt, welches letztere durch aus Eisenoxyd reducirtes Eisen derartig zerlegt werden kann, dass sich der grösste Theil des Bleis unter Bildung von Schwefeleisen ausscheidet. Etwa nicht reducirtes Bleisulfat kann durch Kieselsäure in Bleisilicat verwandelt werden.

Bleisilicat wirkt auf die Gefässwände corrodirend ein. Bei Gegenwart von aus Eisenoxyd reducirtem Eisenoxydul kann durch die Kohle das Blei unter Entstehung eines Eisenoxydul-Silicates ausgeschieden werden, welches gleichfalls auflösend auf die Gefässwände wirkt.

Thonerde-Silicate sind, so lange nicht andere Basen anwesend sind, wegen ihrer Schwerschmelzbarkeit nicht nachtheilig bei dem Reductionsprozess. Dagegen bilden sie mit etwa vorhandenen anderen Basen (Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk) leichtschmelzbare Doppelsilicate, welche Theile der Beschickung einhüllen und die Gefässwände angreifen.

Digitized by Google

Quarz allein wirkt nicht nachtheilig. Sind aber Basen (Eisenoxydul, Kalk, Manganoxydul) vorhanden, welche leichtflüssige Silicate bilden, so verbindet er sich mit denselben zu Schlacken, welche sowohl Theile der Beschickung einhüllen als auch die Gefässwände angreifen.

Calciumsulfat und Baryumsulfat werden durch die Kohle zu Schwefelcalcium bzw. Schwefelbaryum reducirt. Diese Körper wirken auf ein Zurückbleiben von Zink in den Destillationsrückständen hin. Nach Thum[1]) scheinen dieselben bei Gegenwart von freiem Zink und Kohle die Hälfte ihres Schwefels an das Zink abzugeben, nach der Gleichung:

$$2\,KO,\,SO_3 + Zn + 4\,C = K_2S + ZnS + 4\,CO_2.$$

Antimonsaure Salze werden theils zu Antimonmetallen reducirt, theils wird ein Theil Antimon aus denselben verflüchtigt und kann in das Zink übergehen.

Schwefelantimon wird durch Eisen zerlegt, indem Antimon ausgeschieden und Schwefeleisen gebildet wird.

Arsensaure Salze werden theils zu Arsenmetallen reducirt, theils wird ein Theil Arsen aus denselben verflüchtigt. Das verflüchtigte Arsen geht zum Theil in das Zink über.

Kalk wirkt nur dann nachtheilig, wenn Kieselsäure und Eisenoxyd vorhanden sind. Diese Körper bilden mit dem Kalk — das Eisenoxyd nach vorgängiger Reduction desselben zu Eisenoxydul — leichtflüssige Doppelsilicate, welche in der gedachten Weise nachtheilig beim Reductionsprozesse einwirken.

Magnesia wirkt allein nicht nachtheilig, geht aber beim Vorhandensein von Kieselsäure und Eisenoxyd gleichfalls in die Schlacke. Ist Magnesia in erheblichen Mengen vorhanden, so macht dieser Körper die Schlacke strengflüssig und wirkt der Aufnahme von Zinkoxyd in dieselbe entgegen.

Cadmiumoxyd wird zu Cadmium reducirt und verflüchtigt. Das Cadmium ist leichter reducirbar und flüchtiger als das Zink und schlägt sich daher mit dem zuerst übergehenden staubförmigen Gemenge von Zink und Zinkoxyd nieder. Aus diesem Staube wird es gewonnen.

In der Beschickung enthaltenes Silber wird nur in sehr geringem Maasse verflüchtigt. Die Hauptmenge desselben verbleibt in den Rückständen von der Destillation, aus welchen es durch Verbleiung derselben gewonnen werden kann.

Herstellung der Beschickung für den Reductionsprozess.

Zur Herstellung der Beschickung werden die Erze nur mit der Reductionskohle zusammengemengt oder zusammengemahlen. Zuschläge werden nicht gegeben. Früher hat man wohl dem Zinksilicat Kalk zuge-

[1]) Berg- u. Hütt. Ztg. 1876 S. 154.

Digitized by Google

schlagen, ist aber von diesem Zuschlage, welcher bei Anwesenheit von anderen Basen zur Bildung leichtflüssiger Doppelsilicate Anlass giebt, zurückgekommen.

Stehen mehrere Sorten von Zinkerzen zur Verfügung, so gattirt man dieselben derartig, dass man womöglich eine rein kieselige oder eine rein basische Gattirung erhält. Ist das nicht möglich, so muss sie so zusammengesetzt werden, dass Kieselsäure und Basen eine bei der Reductionstemperatur des Zinks möglichst schwerschmelzbare Schlacke bilden, wie es der Fall ist, wenn grössere Mengen von Kalk oder noch besser von Kalk und Magnesia oder von Thonerde und nur geringe Mengen von Kieselsäure oder grössere Mengen von Kieselsäure gegenüber geringen Mengen der gedachten Erdbasen in der Gattirung vorhanden sind. Thonerdesilicate sind strengflüssig, so lange denselben nicht Gelegenheit gegeben ist, mit Kalk- oder Eisen- oder Mangansilicaten leichtflüssige Doppelsilicate zu bilden. Am schädlichsten sind bei einem gleichzeitigen Kieselsäuregehalte die Oxyde des Mangans und Eisens sowie Alkalien. Sehr schädlich ist auch ein Bleigehalt der Erze. Die Wirkung dieser Körper beim Reductionsprozess ist durch Zusatz von eisen- bzw. mangan- und bleifreien Zinkerzen zur Gattirung nach Möglichkeit abzuschwächen.

Die nach diesen Grundsätzen gattirten Erze werden mit einem Ueberschusse von Reductionsmaterial beschickt. Als solches verwendet man sowohl magere (gasfreie) von Pyrit und Schiefer möglichst freie Steinkohle als auch entgaste Steinkohle, sog. Cinder, oder Koksklein oder ein Gemenge von rohen und entgasten Steinkohlen. Auch Braunkohlenkoks finden als Reductionsmaterial Anwendung (Freiberg).

Es ist ein Ueberschuss des Reductionsmaterials erforderlich, sowohl um die Erztheile in möglichst innige Berührung mit der Kohle zu bringen als auch um die Bildung einer gewissen Menge von Kohlenoxyd zu veranlassen. Es wird durch das letztere Gas eine gewisse Spannung in den Gefässen hervorgerufen, welche einerseits die die Gefässe umspülenden Feuergase des Ofens verhindert, durch die Poren der Gefässwandungen in die Gefässe einzudringen und durch ihren Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff oxydirend auf die Zinkdämpfe einzuwirken, andererseits die Zinkdämpfe in die Vorlagen treibt und das Eindringen von atmosphärischer Luft in dieselben verhindert. Bei Anwendung von Steinkohlen werden Kohlenwasserstoffe ausgetrieben, welche, soweit sie schwere Kohlenwasserstoffe sind, in der Hitze einen Theil Kohlenstoff ausscheiden und denselben beim Durchdringen der Beschickung in fein vertheiltem Zustande in derselben absetzen. Diesem Vortheile steht aber der Nachtheil gegenüber, dass die Entgasung der Steinkohle Wärme erfordert, dass der aus derselben ausgetriebene Wasserdampf oxydirend auf das Zink wirkt und dass die Zinkdämpfe durch die ausgetriebenen Gase verdünnt werden.

Die Menge des Reductionsmaterials hat man in den letzten Jahrzehnten auf vielen Werken erhöht. Sie beträgt bei Galmei und Kiesel-

Digitized by Google

zinkerz je nach dem Zinkgehalte ein Drittel bis die Hälfte vom Gewichte der Erze, bei gerösteter Zinkblende wegen der schwereren Reducirbarkeit derselben die Hälfte bis zwei Drittel vom Gewichte der Erze.

Die Korngrösse der Erze und des Reductionsmaterials hängt einerseits von dem Grade der Reducirbarkeit der Erze, andererseits von der Gestalt der Gefässe, in welchen die Reduction ausgeführt wird, ab.

Kieselzinkerz wird schwerer reducirt als Galmei und Blende und erfordert, da es nur durch Kohle, nicht aber durch Kohlenoxyd reducirt wird, eine möglichst innige Berührung mit der ersteren. Es muss daher, ganz unabhängig von der Gestalt der Destillirgefässe, sowohl das Erz als auch das Reductionsmaterial möglichst fein zerkleinert werden. Beide Körper sind entweder zusammen zu mahlen oder nach der Zerkleinerung möglichst innig zusammen zu mengen.

Zinkblende, welche schwerer reducirbar ist als Galmei, wird gleichfalls in stark zerkleinertem Zustande, wie ihn ja schon die Röstung derselben verlangt (1 bis 2 mm Korngrösse) der Reduction unterworfen. Sie wird mit dem gleichfalls zerkleinerten Reductionsstoff innig gemengt.

Galmei (gebranntes Zinkcarbonat) wird verhältnissmässig leicht durch Kohlenoxyd reducirt. Er bedarf daher keiner innigen Mengung mit dem Reductionsstoff wie der Kieselgalmei. Wird er in Gefässen von verhältnissmässig grosser Fassungskraft, den sog. Muffeln, der Reduction unterworfen, so genügt für ihn sowohl wie für den Reductionsstoff Bohnen- bis Haselnussgrösse. Wird er dagegen in röhrenförmigen Gefässen, den sog. Röhren (welche im Vergleiche zu den Muffeln eine geringe Fassungskraft besitzen), zur Reduction gebracht, so bedarf er sowohl wie der Reductionsstoff einer möglichst weitgehenden Zerkleinerung. Dieselbe ist sowohl im Interesse einer guten Füllung der vom Feuer hoch erhitzten Röhren als auch zur Vermeidung von Zinkverlusten erforderlich. Die letzteren entstehen nämlich zum Theil dadurch, dass das Destillirgefäss am Ende der Destillation mit Zinkdämpfen gefüllt bleibt, welche beim Ausräumen der Rückstände verbrennen und so verloren gehen. Je dichter nun das Gefäss gefüllt war, um so weniger Zinkdämpfe können bei der verhältnissmässig grossen Menge von Rückständen am Ende der Destillation in demselben verbleiben.

Das Gemenge von Erz und Reductionsstoff stellt man entweder durch einfaches Zusammenmengen der gedachten Bestandtheile desselben in einem Trog oder auf der Hüttensohle her oder man mahlt die vorher einzeln zerkleinerten Bestandtheile der Beschickung zusammen oder man mengt sie in Thonknetern zusammen. So werden z. B. zu Angleur in Belgien Erze und Kohle zusammen in einer Vapart-Mühle zu 1,5 mm Korngrösse zerkleinert.

Um ein Zerstäuben des pulverförmigen Gemenges beim Einsetzen desselben in die Gefässe, sowie ein Herausblasen desselben aus den Röhren durch den Druck der sich in denselben entwickelnden Gase zu verhüten,

Digitized by Google

feuchtet man dasselbe schwach mit Wasser an. Dasselbe muss jedoch vor Beginn der Zinkdestillation entfernt sein, weil andernfalls die Zinkdämpfe durch den Wasserdampf oxydirt werden.

Die Gefässe für den Reductionsprozess.

Die Gefässe, in welchen der Reductionsprozess ausgeführt wird, besitzen gegenwärtig die Gestalt von cylindrischen oder elliptischen Röhren oder von prismatischen oben überwölbten Kästen (Muffeln). Früher wurden in England auch Tiegel angewendet. Diese Gefässe müssen aus einem möglichst feuerfesten Materiale hergestellt sein. Die aus denselben entweichenden Zinkdämpfe werden in an dieselben angeschlossenen Vorlagen von einem weniger feuerfesten Materiale aufgefangen und zu einer Flüssigkeit verdichtet. Die Gase, welche mit den Zinkdämpfen in die Vorlagen gelangen und im Wesentlichen aus Kohlenoxyd bestehen, lässt man in an die Vorlagen angeschlossene Vorrichtungen treten, in welchen die von ihnen mitgerissenen metallischen Theile zurückgehalten werden und führt sie dann am besten durch Canäle oder Röhren in Essen.

Das Material, welches zur Herstellung der Gefässe dient, ist ein Gemenge von feuerfestem Thon und Schamott oder ein Gemenge von feuerfestem Thon, Schamott und Quarz. Auch mengt man auf manchen Werken dem Thone Koks bei.

Die grössten Nachtheile dieses Materials sind die, dass der Thon ein schlechter Wärmeleiter ist, keine erheblichen Temperaturschwankungen verträgt, dass er vom Beschickungsmaterial sowohl wie von hohen Hitzegraden angegriffen wird, dass er nicht dicht ist, sondern zahlreiche Schwindrisse enthält und in Folge dessen das Entweichen von Zinkdämpfen gestattet. Steger hat desshalb die Anwendung von aus Magnesiaziegeln hergestellten Muffeln empfohlen[1]).

Zu einer definitiven Einführung derselben ist es indess bis jetzt noch nicht gekommen.

Das zur Zeit angewendete Gemenge von rohem und gebranntem feuerfesten Thon bzw. von geputzten Scherben der gebrauchten Gefässe ist um so widerstandsfähiger gegen Flussmittel, je höher sein Gehalt an Thonerde im Vergleich zum Gehalte an Kieselsäure ist. Es hat sich daher auch bei basischen Beschickungen ein Zusatz von grobgekörntem Quarz zur Muffelmasse (beispielsweise in Oberschlesien) nicht bewährt.

In Oberschlesien verwendet man zur Herstellung der Gefässe Thon von Saarau, von Mirow und in der neuesten Zeit den durch hervorragende Feuerfestigkeit ausgezeichneten Thon von Briesen bei Lettowitz in Mähren.

---

[1]) Preuss. Minist.-Zeitschr. 1894, S. 163.

Digitized by Google

Der Thon von Saarau hat nach Steger[1]) die nachstehende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kieselsäure	49,00	50,41
Thonerde	36,75	32,66
Eisenoxyd	0,80	3,23
Kalk	—	0,50
Magnesia	0,56	—
Kali	0,41	1,56
Natron	0,37	—
Glühverlust	11,87	11,64

Von der Kieselsäure sind 14 % Sand.

Der Thon von Mirow ist[2]) zusammengesetzt wie folgt:

	I.	II.
Kieselsäure	65,39	66,62
Thonerde	22,72	20,82
Eisenoxyd	0,91	1,94
Kalk	—	0,51
Magnesia	0,23	0,64
Kali	0,86	2,20
Natron	1,84	—
Glühverlust	7,77	6,17

Von der Kieselsäure sind 37 % Sand.

Der Thon von Briesen bei Lettowitz in Mähren hat nach Analysen von Bischof[3]) und Hecht[4]) die nachstehende Zusammensetzung:

	Bischof	Hecht	Hecht
SiO_2	44,88	44,87	45,11
Al_2O_3	39,93	39,76	39,68
Fe_2O_3	0,99	1,14	1,25
CaO	0,21	0,76	0,07
MgO	0,08	Spur	Spur
K_2O	0,52	0,67	0,66
Glühverlust	13,03	12,95	13,24
	99,64	100,15	100,01

Als Sand sind in diesem Thon nur 0,25 % Kieselsäure enthalten.

---

1) Eisen und Metall 1888, S. 53.
2) Steger l. c.
3) V. Steger. Zeitschr. d. Oberschles. Berg- und Hüttenm. Vereins 1888, S. 133.
4) Thonindustrie-Ztg. 1888, No. 22.

Digitized by Google

Die in Belgien zur Herstellung der Röhren benutzten guten Thonsorten sind zusammengesetzt wie folgt:

	Thon von Andenne	Thon von Namur	Thon von Natoye	Kieselsäure-reicher Thon von Natoye
SiO_2	54	63	71	76
Al_2O_3	26	24	20	18
Fe_2O_3	2	1	2	Spur
CaO	—	1	—	—
H_2O	20	11	7	6

Die in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika benutzten Thonsorten von Woodbridge bzw. Amboy (Staat New-Yersey) und von Cheltenham bei St. Louis (Staat Missouri) haben die nachstehende Zusammensetzung[1]):

	Woodbridge		Cheltenham	
	I.	II.	I.	II.
Glühverlust	16,36	16,27	14,65	14,62
Thonerde	37,32	37,01	30,08	30,47
Kieselsäure	42,85	42,83	50,19	50,16
Eisenoxyd	1,18	1,04	2,79	2,48
Kalk	1,48	1,41	1,31	1,51
Magnesia	0,41	0,46	0,47	0,29
Kali	0,76	0,85	0,65	0,97

Neuere Analysen amerikanischer Thonsorten ergaben die nachstehende Zusammensetzung derselben[2]):

	I. Thon von St. Louis, MO.	II. Thon von Perth Amboy, N. J.
SiO_2	50,80	46,90
Al_2O_3	31,53	35,90
Fe_2O_3	1,92	1,10
K_2O	0,40	0,28
Na_2O	—	0,16
TiO_2	1,50	1,30
H_2O	13,80	14,30

In I. waren 12,70 % Kieselsäure ungebunden als Quarz vorhanden, in II. 6,40 %.

Durch Zusatz von Quarz oder Sand kann der Thon reicher an Kieselsäure, durch Zusatz von Schieferthon reicher an Thonerde gemacht werden.

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch der Akademieen zu Leoben, Przibram und Schemnitz. 27. Band. Wien 1879.

[2]) Engin. and Min. Journ. Nov. 25. 1893. The Mineral Industry 1893, p. 650.

Digitized by Google

Bei quarzreichen Erzen setzt man wohl dem Thon gewisse Mengen (bis 10 %) von Quarz zu, bei basischen Erzen dagegen empfiehlt es sich an Quarz möglichst armen Thon anzuwenden oder quarzreichen Thon durch Zusatz von an Thonerde sehr reichen Thonsorten (Schieferthon) quarzarm zu machen. Da die Beschickung gewöhnlich basisch ist, so wird man in den meisten Fällen zur Herstellung der Gefässe ein Material anwenden, welches möglichst reich an Thonerde und möglichst arm an Kieselsäure ist.

Zur Herstellung des feuerfesten Materials wird ein Theil des Thons nach vorgängiger Reinigung getrocknet, ein anderer Theil desselben wird gebrannt (Schamott). Der gebrannte und getrocknete Thon sowohl wie die übrigen noch zuzusetzenden Materialien, wozu besonders gereinigte Stücke bereits gebrauchter Gefässe, event. auch Koks, Quarz, Sand gehören, werden gemahlen (gewöhnlich unter Kollermühlen) und dann mit Wasser angefeuchtet zusammengemengt. Das Mengen geschieht entweder in Knetmaschinen (petrins) oder durch Umschaufeln und Durchtreten der Massen. Den durchgetretenen Thon lässt man wohl noch eine Zeit lang (4—6 Wochen) faulen.

Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Materalien sind je nach der Qualität derselben verschieden. Auf den Werken bei Engis (Belgien) bestand die Mischung lange Zeit hindurch aus 18 Th. Koks, 30 Th. rohem Thon, 27 Th. gebranntem Thon, 15 Th. geputzter Scherben, gebrauchter Röhren und 10 Th. Sand. Auf den rheinischen Hütten setzt man 10 % Koks zu. — Auf manchen Werken in Belgien sowie in Spanien (Asturische Gesellschaft, Provinz Santander) setzt man grosse Mengen von Quarz oder Sand zu quarzreichem Thon, so dass die Gefässe hauptsächlich aus Kieselsäure bestehen. Die letztere ist allerdings Flussmitteln gegenüber weniger widerstandsfähig als die Thonerde. Dagegen steht sie gut im Feuer, lässt die Hitze gut durch und gestattet die Herstellung dünnerer Wände der Gefässe als der Thon.

Auf oberschlesischen Werken stellt man die Muffeln aus 35 bis 45 % rohem Thon (von Saarau, Lettowitz, Szczakowa) und 55 bis 65 % Schamott bzw. gereinigten Muffelscherben her. Aus Thon von Lettowitz (Mähren), dessen Zusammensetzung oben angegeben worden ist, sowie aus Schieferthon von Neurode, dessen Thonerdegehalt bis 44 % geht, lassen sich Gefässe (Muffeln) mit 45 % Thonerde und 53 % Kieselsäure herstellen, welche Temperaturen von mindestens 1800° aushalten können[1]).

Die Zusammensetzung des Neuroder Schieferthons ist nach Steger[2]) die nachstehende:

---

[1]) Steger, Eisen u. Metall 1888, S. 66.

[2]) l. c. S. 53.

Digitized by Google

	I.	II.
Thonerde	36,30	35,70
Kieselsäure	38,94	38,29
Sand	4,90	4,40
Magnesia	0,19	—
Kalk	0,19	Spur
Eisenoxyd	0,46	1,01
Kali	0,42	1,11
Glühverlust	17,78	19,49

Dieser ausserordentlich feuerfeste Thon wird zweimal gebrannt und nach dem jedesmaligen Brennen geputzt. Diese gebrannten Schiefer halten sich vorzüglich in der Muffelmasse.

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika stellt man die Muffelmasse aus $^1/_2$ Th. frischem Thon und $^1/_2$ Th. Schamott her.

Die Zusammensetzung von Scherben belgischer Röhren ist nach Degenhardt die nachstehende[1]):

	blaue Scherben	weisse Scherben
Kieselsäure	41,13	50,10
Thonerde	33,48	38,28
Eisenoxyd	2,84	3,42
Zinkoxyd	21,47	6,10
Manganoxyd	0,37	0,41
Kalk	0,92	1,13
Magnesia	0,47	0,73

Die Vorlagen, welche bei der gegenwärtigen Art der Zink-Destillation die Gestalt von cylindrischen, conischen oder ausgebauchten Röhren oder von prismatischen oben überwölbten Kästen besitzen, werden aus weniger feuerfestem Material als die Destillirgefässe hergestellt. An manchen Orten stellt man dieselben aus gleichen Theilen von rohem und gebranntem Thon bzw. von Scherben gebrauchter Muffeln oder Röhren her.

An die eigentlichen Vorlagen sind zum Zwecke der Ausscheidung metallischer Theile aus den Gasen Ballons aus Eisenblech (Allongen) oder prismatische Kästen aus Thon oder mit einem Rost versehene prismatische Kästen aus Thon (Kleemann'scher Rost) angeschlossen. Die gedachten prismatischen Kästen stehen mit Rohrleitungen oder Canälen zur Abführung der Gase in Essen bzw. in anderweite Vorrichtungen zum Auffangen der noch in ihnen enthaltenen metallischen Theile in Verbindung.

Nach der Gestalt und Grösse der Destillirgefässe richtet sich auch die Gestalt der Oefen. Man nennt die Oefen, deren Gefässe liegende

[1]) Steger l. c. S. 53.

Digitized by Google

Röhren von kreisförmigem oder elliptischem Querschnitte sind, „Belgische Oefen“, die Oefen, deren Gefässe stehende Röhren sind, „Kärnthener Oefen“, die Oefen, deren Gefässe Tiegel sind, „Englische Oefen“, und die Oefen, deren Gefässe Muffeln sind, „Schlesische Oefen“.

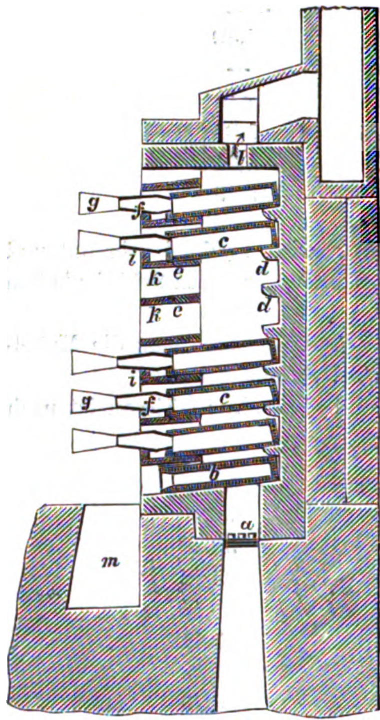


Fig. 47.

Die Kärnthener und Englischen Oefen sind gänzlich ausser Gebrauch gekommen und besitzen daher nur noch historischen Werth. Sie sollen desshalb auch nur einer allgemeinen Betrachtung unterzogen werden. Die belgischen und schlesischen Oefen dagegen sowie eine Abart der ersteren, die belgisch-schlesischen Oefen, bedürfen dagegen einer genauen Darlegung.

Den Röhren der belgischen Oefen giebt man bei kreisförmigem Querschnitt einen lichten Durchmesser von 15 bis 25 cm und eine Länge von 1 bis 1,45 m. Bei elliptischem Querschnitt ist die lange Axe i. L. 20 bis 22 cm lang, die kurze Axe 16 bis 18 cm. Die Dicke der Wand beträgt 3 cm. Die Länge ist dadurch beschränkt, dass die Röhre nur an ihren beiden Enden unterstützt ist und ihr eigenes Gewicht sowohl wie das Gewicht der Beschickung tragen muss, ohne zu biegen oder zu brechen. Sie liegen mit dem einen Ende auf Vorsprüngen (Consolen) der hinteren Wand des Ofens, mit dem anderen Ende auf Platten von Thon in der Vorderwand des Ofens und sind nach der letzteren hin geneigt, um sie bequem entleeren und flüssige Massen aus ihnen entfernen zu können, wie es aus den Figuren 47 und 48 ersichtlich ist.

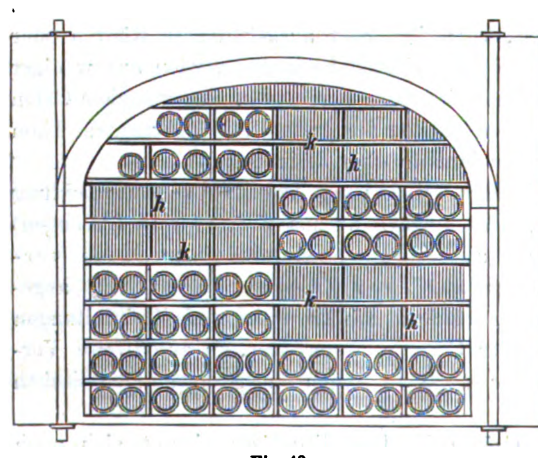


Fig. 48.

Digitized by Google

Dieselben stellen einen belgischen Ofen mit Planrost dar. c sind die Röhren, f die Vorlagen; g an die letzteren angesteckte Blechtüten, sog. Allongen; d sind die Vorsprünge der Hinterwand und e die Thonplatten der Vorderwand, auf welchen die Röhren ruhen. k sind in der Verlängerung der Thonplatten angebrachte Gusseisenplatten. i sind Steine, auf welchen die Vorlagen ruhen. Die auf dem Roste a erzeugte Flamme umspült die Röhren, indem sie in dem Ofenschachte aufwärts zieht und tritt schliesslich bei l aus dem Ofenraume aus, um in die Esse zu ziehen.

Die Röhren liegen in 5 bis 8 Reihen so übereinander, dass der grösste Theil der Oberfläche derselben von der Flamme umspült wird. Die Oefen sind entweder einfache Oefen mit nur einem Schacht oder sog. Doppelöfen mit zwei Schächten, welche durch eine senkrechte Scheidewand getrennt sind.

Die Muffeln der schlesischen (bzw. belgisch-schlesischen) Oefen haben die Gestalt prismatischer oben überwölbter Kästen, wie aus

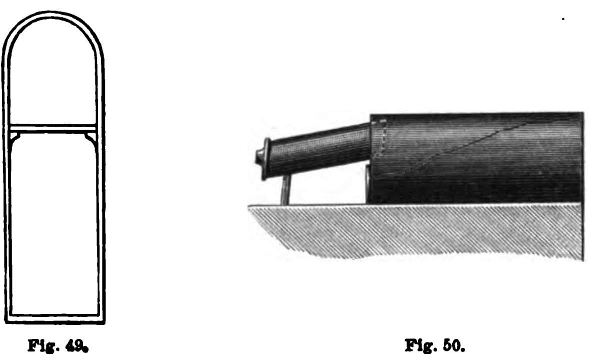


Fig. 49. Fig. 50.

dem in Figur 49 dargestellten Vertikalschnitt durch das vordere Ende der Muffel hervorgeht. Die hintere Seite ist geschlossen, während die Vorderseite nur während des Betriebes und zwar in ihrer unteren Hälfte durch eine Thonplatte, in ihrer oberen Hälfte durch das eine Ende der Vorlage (bzw. durch eine mit einer Oeffnung zur Aufnahme derselben versehene Platte) geschlossen wird. Die Vorlage ruht auf einem Steg, welcher seinerseits wieder auf Ansätzen liegt.

Eine Muffel mit cylindrischer Vorlage ist aus Figur 50 ersichtlich. In der neuesten Zeit wendet man in Oberschlesien Vorlagen von prismatischer Gestalt an.

Die Höhe der Muffel macht man nicht über 0,65 m (gewöhnlich 0,60 m), die Weite derselben beträgt 14 bis 17 cm. Die Länge schwankt zwischen 1 und 2,15 m. Liegt die Muffel nur an ihrem vorderen und hinteren Ende auf, so macht man ihre Länge nicht über 1,2 m. Eine grosse schlesische Muffel nimmt im Durchschnitte 100 kg calcinirtes Erz auf.

Digitized by Google

Die Einrichtung eines schlesischen Ofens mit Rostfeuerung und abwärts ziehender Flamme (des älteren Typus der sog. belgisch-schlesischen Oefen) ist aus den Figuren 51 bis 55 ersichtlich. Es stellt Figur 51 einen Längsschnitt nach CD, Figur 52 einen Horizontalschnitt nach A B, Figur 53 einen Querdurchschnitt nach E F dar.

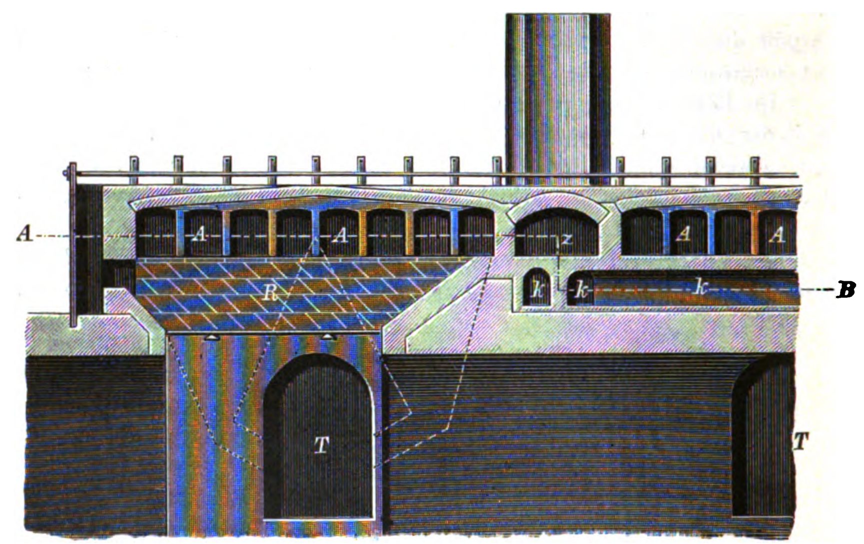


Fig. 51.

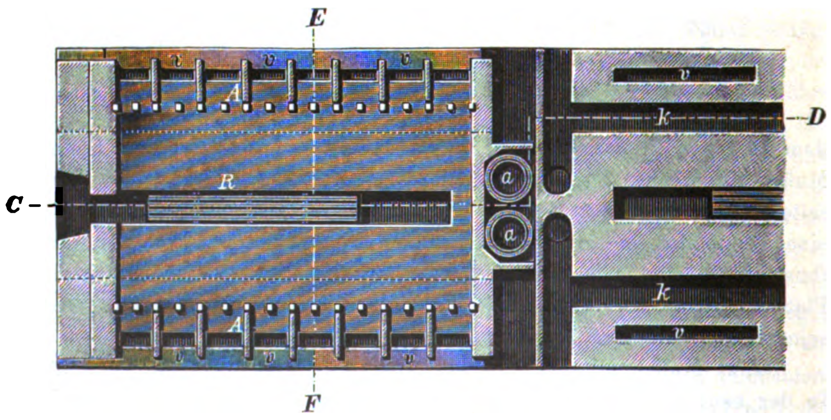


Fig. 52.

e sind die Muffeln, welche zu je 16 zu beiden Seiten des Rostes a angeordnet sind. Je zwei Oefen mit je 32 Muffeln sind zu einem Massive miteinander verbunden. Die vom Roste R aufwärts steigende Flamme umspült die Muffeln e und tritt dann durch die in der Sohle des Ofens angebrachten Füchse in die Canäle k, welche die Feuergase in die Esse

Digitized by Google

führen. z ist ein Raum zum Calciniren des Galmeis oder zum Umschmelzen des Zinks. v sind Canäle, durch welche die in den Muffeln verbliebenen Destillations-Rückstände in Canäle T gestürzt werden. Diese Canäle münden in das der Längsaxe des Ofens parallel laufende Hauptgewölbe w. u sind die Vorlagen der Muffeln, q an dieselben angesetzte Blechtüten (Allongen). Das Zink sammelt sich im Bauche dieser Vorlagen an und wird aus denselben von Zeit zu Zeit in einen nach Entfernung der Allonge vor die Mündung der Vorlagen gehaltenen eisernen Löffel ausgekratzt.

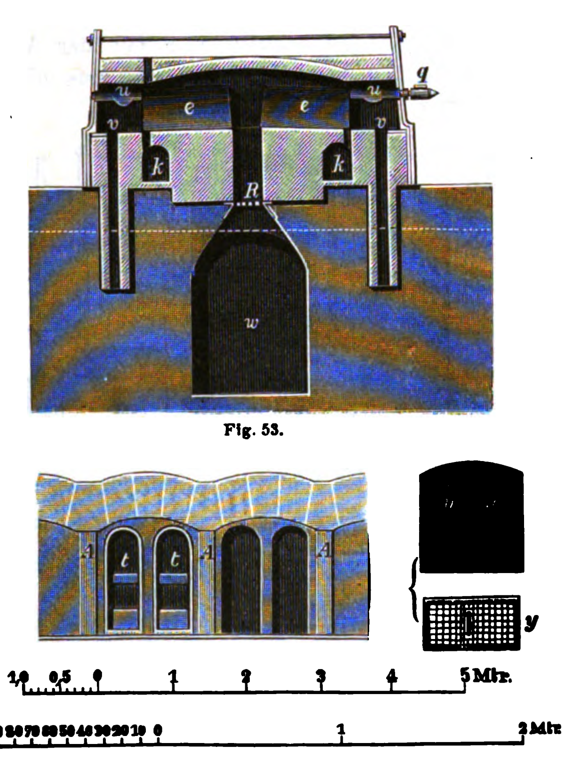


Fig. 53.

Fig. 54 und 55.

Die Vorlagen befinden sich zu je zweien in Nischen, in welche die vorderen Enden der betreffenden Muffeln hineinragen (um 5 cm). Die Nischen, deren 8 zu jeder Längsseite des Rostes liegen, sind durch Scheidewände A voneinander getrennt. Die Mündung je zweier Muffeln in die Nische ist in etwas grösserem Maassstabe in Figur 54 dargestellt. t sind Stege, auf welchen das hintere Ende der Vorlage aufliegt. Das vordere Ende derselben ruht auf einem in Figur 55 gleichfalls in grösserem Maassstabe dargestellten Eisenrahmen. Der letztere schliesst die Nischen nach vorne ab und wird im unteren Theile durch eine Vorsetzthüre y verschlossen.

Digitized by Google

Man legt auf manchen Werken auch mehrere (bis 3) Reihen von Muffeln übereinander. Ein derartiger Ofen mit Gasfeuerung und 3 Reihen übereinanderliegender Muffeln, welcher im Ganzen 50—55 Muffeln enthält und in der Rheinprovinz in Anwendung steht, ist aus der Figur 56 ersichtlich.

m sind die Muffeln. Die beiden oberen Reihen derselben ruhen auf aus sehr feuerfestem Thone hergestellten Bänken. v sind die Vorlagen zur Ansammlung des Zinks. Das Gas (Generatorgas) gelangt aus dem auf der Zeichnung nicht sichtbaren Generator durch den Canal a in den senkrechten Canal b und mischt sich hier mit der Verbrennungsluft, welche durch die Canäle l in den Canal c und aus diesem durch den Canal d nach b strömt.

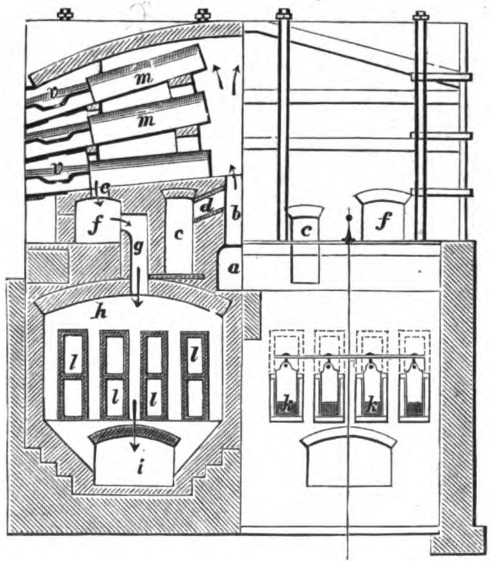


Fig. 56.

Die Flamme steigt bis zum Gewölbe des Heizraumes empor, kehrt dann um und fällt durch Oeffnungen e in den Canal f, aus welchem sie durch g in den Canal h und dann in den Essencanal i gelangt. Auf ihrem Wege durch den Canal h umspült sie die Luftzuführungscanäle l, in welchen die Verbrennungsluft vorgewärmt wird.

In England wurden früher[1]) als Destillirgefässe grosse Tiegel angewendet, welche aus einem Gemenge von 7 Th. bestem Stourbridge-Thon, 5 Th. II. Sorte dieses Thons, 3 Th. Scherben von Glashäfen und 6 Th. von Scherben gebrauchter Zinkdestillirtiegel hergestellt wurden. Diese Tiegel zeichneten sich durch grosse Haltbarkeit aus. Sie nahmen

[1]) Percy-Knapp, S. 542.

Digitized by Google

je 167 kg geröstete Zinkblende auf. Die Tiegel wurden in einen Ofen von der Einrichtung der Glasöfen oder Blaufarbenöfen eingesetzt. Die bei der Destillation entwickelten Zinkdämpfe traten durch eine Oeffnung im Boden des Tiegels in ein senkrecht absteigendes Rohr. In demselben condensirten sie sich und tropften in eine am unteren Ende desselben aufgestellte Schüssel aus Eisenblech. Die Destillation war also eine Destillation per descensum.

Die Einrichtung des Tiegels mit angeschlossenem Rohr ist aus der Fig. 57 zu ersehen. Das Einfüllen der Beschickung geschieht durch die

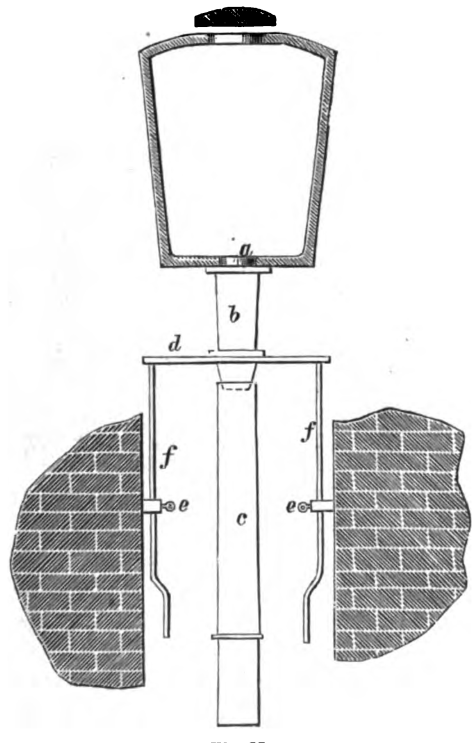


Fig. 57.

obere Oeffnung des Tiegels nach Wegnahme des dieselbe verschliessenden Deckels. Man gelangte an diese Oeffnung durch verschliessbare Löcher in der Decke des Ofens. Das Rohr zur Abführung der Zinkdämpfe bestand aus Eisenblech und war aus zwei Theilen b und c zusammengesetzt. Der obere Theil b ruhte vermittelst eines um denselben gelegten Ringes aus Eisenblech auf dem Eisenkreuz d, welches an den senkrechten, durch Oesen. e gesteckten Eisenstangen f angenietet war. Die Eisenstangen konnten in den Oesen auf und ab bewegt und durch Stellschrauben in ihrer jeweiligen Lage festgehalten werden.

Digitized by Google

Durch Emporschieben der Stangen wurde der obere Theil des Rohres, welcher an seinem Ende einen Flantsch trug, an die Oeffnung im Boden des Tiegels angeschlossen. Den unteren Theil des Rohres schob man in den oberen Theil desselben ein und befestigte ihn durch Umdrehen in demselben. Unter dem unteren Rohre befand sich eine Schüssel aus Eisenblech zur Aufnahme des Zinks.

Die Einrichtung des englischen Ofens ist aus der Fig. 58 ersichtlich. e sind die Tiegel, welche, 6 an der Zahl, zu beiden Seiten der Rostfeuerung a auf Bänken stehen. Die Feuergase treten, nachdem sie die

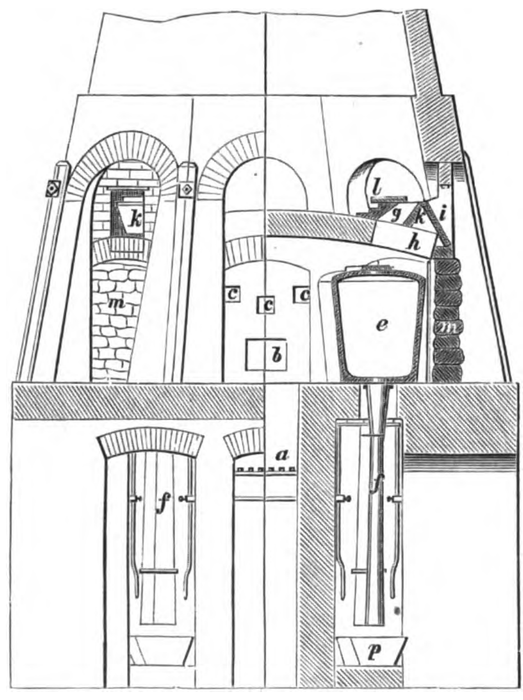


Fig. 58.

Tiegel umspült haben, durch Oeffnungen g im Gewölbe des Heizraums in die Esse. b ist die Thüre zum Einführen des Brennstoffs. Die Tiegel werden durch gewölbte Oeffnungen m in den Ofen eingesetzt. Diese Oeffnungen werden während des Betriebes durch bewegliche Mauern aus groben Steinstücken verschlossen. In den letzteren befinden sich durch Registersteine verschliessbare Oeffnungen c und die bereits erwähnte Schüröffnung b, welche während des Betriebes durch eine Schaufel Kohlen verschlossen gehalten wird. Die Oeffnungen c dienen zum Verkitten von Rissen in den Tiegeln an der dem Feuer zugekehrten Seite derselben. Das Einführen der Beschickung in die Tiegel geschieht durch die Oeffnungen h, welche während des Betriebes durch den Stein i verschlossen werden.

Digitized by Google

Durch die wirkliche Oeffnung treten die Feuergase in den Fuchs g. Durch eine über demselben befindliche verschiebbare Steinplatte l lässt sich der Fuchs zur Regulirung des Zuges verengern und erweitern. f ist das Rohr zur Abführung der Zinkdämpfe, p die Eisenblechschüssel zur Aufnahme des condensirten Zinks.

Die Rückstände von der Destillation werden durch die im Boden des Tiegels befindliche Oeffnung ausgeräumt.

Die englischen Oefen sind wegen des mit dem Betriebe derselben verbundenen hohen Brennstoffaufwandes — zur Herstellung von 1 t Zink wurden 22 bis 27 t Steinkohlen verbraucht — ganz ausser Anwendung gekommen und durch belgische oder schlesische Oefen ersetzt worden.

In Kärnthen[1]) (Delach bei Greifenburg) wurden zu Anfang dieses Jahrhunderts kleine stehende Röhren als Destillirgefässe angewendet. Dieselben waren am oberen weiteren Ende geschlossen und mündeten am unteren Ende in einen röhrenförmigen Ansatz, durch welchen die Zinkdämpfe in einen gemeinschaftlichen Sammelraum traten, in welchem sie sich condensirten. Der Boden des Sammelraums wurde durch eine Eisenplatte gebildet, auf welche das Zink niedertropfte. Die Röhren standen zu je 84 Stück in einem Flammofen. Die Röhren besassen eine Länge von 1 m und hatten am oberen Ende 0,114 m, am unteren Ende 0,082 m Durchmesser. Man lud nur 2 $^1/_2$ bis 3 kg Erz in dieselben und legte den im oberen Theile des Rohres freibleibenden Raum (0,101 m Höhe) mit kleineren Kohlenstückchen aus.

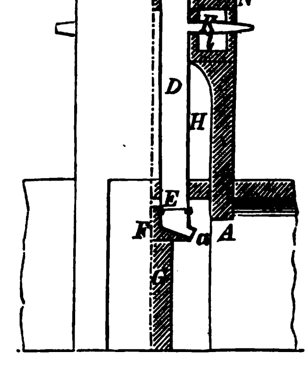


Fig. 59.

Diese Art der Destillation ist wegen der hohen Kosten derselben längst verlassen worden.

In der neueren Zeit sind stehende Röhren von grösserem Durchmesser (zur Verarbeitung von bleihaltigen Zinkerzen geeignet) durch Chenhall (Oesterr. Zeitschr. 1880, S. 462), Binon und Grandfils (Dingler's Journ. Bd. 235, S. 222, Oesterr. Zeitschr. 1881, S. 325), Keil (B.- u. H. Ztg. 1888, S. 116), Grützner und Köhler (D. R. P. 58026 vom 25. Sept. 1889) vorgeschlagen worden.

Der Ofen von Binon und Grandfils, welcher derartige Röhren mit continuirlichem Betriebe und Vorlagen zum Auffangen des Zinks am oberen Ende derselben sowie mit Oeffnung am unteren Ende zum Ausziehen der Destillationsrückstände und zum Auffangen oder Abstechen des Bleis besitzt, ist aus Fig. 59 ersichtlich.

[1]) Hollunder, Tagebuch einer met. Reise, Nürnberg, 1824, S. 278. Percy-Knapp, S. 550.

Digitized by Google

D ist die Röhre von 2,4 m Länge und 40 cm Weite. Dieselbe steht in einer gusseisernen mit Thon gefüllten Rinne E, welche ihrerseits an das obere Ende des stiefelförmigen Rohransatzes F angegossen ist. Die obere Oeffnung der Röhre, durch welche die Beschickung eingetragen wird, ist durch einen Deckel b verschliessbar. K ist die kegelförmige Vorlage zum Auffangen der Zinkdämpfe. In einem Ofen befinden sich 12 bis 16 dieser Röhren. Die Röhren stehen auf den gusseisernen Kästen F, welche ihrerseits durch Mauerpfeiler G gestützt sind. Die Röhren werden durch Gas geheizt, welches in den Zügen H durch vorgewärmte Luft verbrannt wird.

Ueber die ökonomischen Resultate der Zinkdestillation in diesen Röhren sowie über die definitive Anwendung der letzteren ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Allgemeine Beurtheilung des Reductionsprozesses.

Wie sich aus den vorstehenden Darlegungen ergiebt, wird der Reductionsprozess in verhältnissmässig kleinen Gefässen von beschränkter Haltbarkeit, welche einen continuirlichen Betrieb nicht gestatten und theuer herzustellen sind, mit einem hohen Aufwand an Brennstoff und Arbeitslohn ausgeführt. Berücksichtigt man hierbei noch, dass das Ausbringen an Zink ein ungünstiges ist (70 bis 90 % vom Zinkgehalt der Erze), indem die Verluste an Zink durch Zurückbleiben von Zink in den Rückständen, durch Zurückbleiben von Zinkdämpfen in den Gefässen am Ende der Destillation und durch Verbrennen derselben beim Ausräumen der Rückstände, durch unvollkommene Condensation der Zinkdämpfe, durch Entweichen von Zinkdämpfen aus den Gefässen beim Undichtwerden derselben, durch Zurückbleiben von Zink als Aluminat in den Wänden der Destillirgefässe, im günstigsten Falle (bei reicheren Erzen) 10 % vom Zinkgehalte der Erze betragen, aber auch (bei ärmeren Erzen) bis über 30 % steigen können, so muss der gegenwärtige Prozess der Zinkgewinnung im Vergleiche zu den Prozessen der Gewinnung der bei ihrer Reduction auf trockenem Wege nicht flüchtigen Metalle als ein höchst unvollkommener betrachtet werden. In Folge der angeführten Mängel können demselben daher arme Zinkerze überhaupt nicht unterworfen werden. Es ist daher begreiflich, dass die Zinkhüttenleute von jeher bestrebt gewesen sind, den discontinuirlichen Prozess in Gefässen durch einen continuirlichen Prozess in Schachtöfen zu ersetzen. Die sämmtlichen nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuche haben aber, soweit sie sich auf die Gewinnung von metallischem Zink beziehen, ausnahmslos ungünstige Ergebnisse geliefert. Bei der Schwierigkeit der Condensation des Zinks aus Dämpfen, welche durch Verbrennungsgase und den Stickstoff der atmosphärischen Luft in hohem Maasse verdünnt sind, wie es bei den in Schachtöfen erhaltenen Zinkdämpfen zutrifft, ist es beim gegenwärtigen Standpunkte der Technik

Digitized by Google

und Wissenschaft auch nicht wahrscheinlich, dass das Problem der directen Zinkgewinnung in Schachtöfen in befriedigender Weise gelöst werden wird. Wohl aber werden sich aus zinkarmen Erzen in Schacht- oder Heerdöfen zinkreiche Zwischenerzeugnisse (Gemenge von staubförmigem Zink und geringen Mengen von Zinkoxyd, oder Zinkoxyd) herstellen lassen, welche ein geeignetes Material für die Zinkdestillation in Gefässen abgeben dürften.

Angesichts der Aussichtslosigkeit der directen Zinkgewinnung in Schachtöfen und auch in Flammöfen haben sich die Bestrebungen der beiden letzten Jahrzehnte auf die Verbesserungen des Zink-Reductionsprozesses in seiner bisherigen Gestalt gerichtet und gute Erfolge gezeitigt. Die letzteren bestehen hauptsächlich in der Einführung der Gasfeuerung, der Vergrösserung der Oefen, der Verbesserung des feuerfesten Materials der Gefässe, der Herstellung von Gefässen mit dichten Wänden durch Anwendung von hydraulischem Druck, der Verbesserung der Einrichtungen für die Condensation der Zinkdämpfe und für die Entfernung des condensirten Zinks aus den Vorlagen, dem Auffangen des nicht condensirten Zinks und in der Entfernung der Rauchgase aus den Arbeitsräumen der Zinkhütten.

Wir haben daher als die einzige bisher betriebene Art der Zinkgewinnung auf trockenem Wege die Zinkdestillation in Gefässen zu betrachten und zwar

1. Die Zinkdestillation in liegenden Röhren oder die belgische Art der Destillation.
2. Die Zinkdestillation in Muffeln oder die schlesische Art der Zinkdestillation.

Die oben allgemein dargelegte Destillation in Tiegeln oder die englische Art der Destillation, sowie die Destillation in stehenden Röhren oder die Kärnthener Art der Destillation werden gegenwärtig nicht mehr ausgeführt und bedürfen daher keiner näheren Betrachtung.

Vergleichung der Destillirverfahren in Röhren und Muffeln.

Die Unterschiede der Destillation in Röhren und Muffeln haben sich seit Einführung der Gasfeuerung ziemlich ausgeglichen. Es giebt Gegenden, in welchen die Destillation in Röhren mit dem gleichen Vortheile ausgeführt wird wie in Muffeln (Rheinland, Westfalen, Belgien).

So lange nur die gewöhnliche Rostfeuerung bei der Zinkdestillation angewendet wurde, hing die Auswahl von Röhren oder Muffeln hauptsächlich von der Flammbarkeit der Steinkohlen ab. Die Destillation in Röhren erforderte langflammige Steinkohlen, während die Destillation in Muffeln mit kurzflammigen Steinkohlen ausgeführt werden konnte (selbstverständlich auch mit langflammigen Steinkohlen). Erst in der neueren Zeit wurde es durch besondere Rosteinrichtungen ermöglicht, auch kurz-

Digitized by Google

flammiges Brennmaterial zum Heizen von Röhren zu verwenden. So erhält man in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika durch Verbrennung des kurzflammigen Anthracits auf sog. Wetherill-Rosten (welche Gusseisenplatten mit kegelförmigen Oeffnungen darstellen) und durch Einleitung von erhitzter Verbrennungsluft unter dieselben eine lange zur Heizung der Röhren geeignete Flamme. Es kamen daher in Gegenden, in welchen man über kurzflammige Steinkohlen gebot, wie in Oberschlesien, von Anfang an Muffeln zur Anwendung, während in Gegenden, in welchen langflammige Kohlen (Fettkohlen) zur Verfügung standen, wie in Rheinland, Westphalen, Belgien sowohl Röhren als auch Muffeln in Gebrauch genommen wurden. Durch die Einführung der Gasfeuerung, der Halbgasfeuerung und der gedachten Wetherill-Roste ist die Auswahl der Destillirgefässe unabhängig von der Flammbarkeit der Brennstoffe geworden.

Die Röhren haben den Nachtheil, dass sie, nur an 2 Stellen unterstützt und ganz dem Feuer ausgesetzt, kürzere Zeit halten als die Muffeln und daher einen grösseren Aufwand an feuerfestem Material und besseres feuerfestes Material erfordern als die Muffeln. Dabei ist ihr Fassungsraum geringer als der der Muffeln, so dass sie ein öfteres Füllen und Entleeren bedingen als die ersteren. Aus diesem Grunde sowohl als auch wegen ihrer Anordnung zu einer grossen Menge übereinanderliegender Reihen erfordern sie geschicktere Bedienungsmannschaften als die Muffeln, sodass ihr Betrieb mit einem grösseren Arbeitsaufwande verbunden ist als der Betrieb der Muffeln. Bei Anwendung von Rostfeuerung erfordern sie weniger Brennstoff als die Muffeln. Bei Anwendung von Gasfeuerung mit Vorwärmung der Verbrennungsluft oder mit Vorwärmung der Verbrennungsluft und der Gase ist ein Unterschied im Brennstoffverbrauch, besonders wenn mehrere Reihen von Muffeln übereinanderliegen, nicht mehr vorhanden.

Bei ihrem geringen Durchmesser und bei ihrer freien Lage im Feuer dringt die Hitze schneller in das Innere der Röhren ein als bei den Muffeln. Sie eignen sich daher besonders gut für schwer reducirbare Erze, welche eine sehr hohe Temperatur verlangen, wie die Silicate des Zinks.

Da sie bei ihrer geringen Fassungskraft ganz dicht gefüllt werden, so eignen sie sich gut für fein zerkleinerte Erze, wie z. B. geröstete Blende.

Zur Verhüttung armer Erze sind die Röhren weniger geeignet als zur Verhüttung reicher Erze. Arme Erze bedürfen nämlich längerer Zeit zur Reduction als reiche Erze und eignen sich daher besonders für Muffeln, in welchen die Erze doppelt so lange verbleiben als in Röhren. So lassen sich beispielsweise in Belgien Erze unter 35 bis 40 % Zinkgehalt nicht mehr mit Vortheil in Röhren verarbeiten, während in Oberschlesien Erze mit 12 % Zinkgehalt noch mit Vortheil in Muffeln zu Gute gemacht werden können.

Digitized by Google

Seit Einführung der Gasfeuerung und seitdem man auch die Muffeln zu mehreren Reihen übereinander angeordnet hat, ist es nicht mehr möglich, ein für alle Fälle passendes Urtheil über die Auswahl von Röhren oder Muffeln zu fällen. Beide Arten der Gefässe kommen in manchen Gegenden für Galmei sowohl wie für Blende mit gleichem Vortheil zur Anwendung. In Belgien stehen beispielsweise in Angleur, Corphalie, St. Léonard Röhren, in Flône und Valentin Cocq Muffeln in Anwendung. In Rheinland benutzt man in Mühlheim a. d. Ruhr und Moresnet Röhren, in Borbeck, Hamborn bei Oberhausen und Stolberg Muffeln. In Westphalen (Letmathe, Dortmund) stehen zur Zeit nur Muffeln in Anwendung. In Oberschlesien benutzt man ausschliesslich Muffeln für die Zinkdestillation, in Spanien und in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika ausschliesslich Röhren.

Sehr schwer reducirbare Erze wie Kieselgalmei, wird man grundsätzlich in Röhren, an Zink arme Erze dagegen in Muffeln verarbeiten. Feingepulverte Erze, sowie an Zink reiche Erze wird man beim Vorhandensein von gutem und billigem feuerfesten Material, sowie bei vorhandener geschickter Arbeiterbevölkerung grundsätzlich in Röhren oder kleinen Muffeln (sog. belgisch-schlesischen Muffeln), welche in mehreren Reihen übereinanderliegen, anderenfalls aber in grösseren Muffeln (schlesischen Muffeln) verarbeiten.

In groben Körnern vorhandene Erze lassen sich sowohl in Muffeln wie in Röhren verarbeiten. Es hängt von dem Zinkgehalte derselben ab, welchem Gefässe man den Vorzug giebt. Erze von niedrigem Zinkgehalte wird man am besten in (schlesischen) Muffeln, Erze von hohem Zinkgehalte in Röhren oder in kleinen, in mehreren Reihen übereinanderliegenden Muffeln verarbeiten.

Bis zu welchem Zinkgehalte die Erze überhaupt noch mit Vortheil verarbeitet werden können, hängt, abgesehen von den Zinkpreisen, von dem Arbeitslohn, von den Preisen der Steinkohlen und von den Preisen der feuerfesten Materialien ab. Am theuersten stellen sich die Ausgaben für Kohlen, dann folgen die Ausgaben für Arbeitslöhne und in dritter Linie die Ausgaben für feuerfeste Materialien. So vertheilen sich die Kosten der Destillation für 1 t Röstgut in Oefen mit mehreren übereinanderliegenden kleinen Muffeln unter Zugrundelegung mittlerer rheinischer Verhältnisse nach Lynen[1]) wie folgt:

Kohlen	M. 15
Arbeitslöhne	- 12
Feuerfestes Material	- 6
Unterhaltung und Diverse	- 7.

Wie schon erwähnt, lassen sich in Belgien Erze, deren Zinkgehalt stark unter 40% heruntersinkt, nicht mehr mit Vortheil zu Gute machen

[1]) Zinkdestillirofen mit gemeinsamer Condensationskammer. London 1893.

Digitized by Google

(in Röhren), während in Oberschlesien noch Erze (Galmei) mit 11 bis 12 % Zink verarbeitet werden können (in Muffeln).

Da die Kosten für Kohlen den Differenz Haupttheil der Kosten der Zinkgewinnung bilden, so errichtet man die Zinkhütten grundsätzlich in der Nähe der Steinkohlenbergwerke und führt die Erze zu den Kohlen, nicht umgekehrt. Auf 1 Gewichtstheil Zink verbraucht man 4 bis 10 Gewichtstheile Steinkohle.

1. Die Zink-Destillation in liegenden Röhren oder die belgische Art der Zinkgewinnung.

Diese Art der Destillation wird, wie erwähnt, in mit geneigt liegenden Röhren ausgesetzten Schacht-Flammöfen ausgeführt. Das dampfförmige Zink wird in an die Röhren angesetzten Vorlagen von conischer Gestalt, welche mit Vorstecktuten versehen sind, condensirt.

Die Röhren

erhalten erfahrungsmässig bei kreisförmigem Querschnitt eine lichte Weite von 15 bis 25 cm, eine Länge i. L. von 1 bis 1,3 m und eine Wandstärke von 20 bis 40 mm. Bei elliptischem Querschnitt erhält die grosse Axe eine Länge von 20 bis 22 cm, i. L., die kleine Axe von 16 bis 18 cm. Die Länge i. L. beträgt in diesem Falle bis 1,45 m. Die Wandstärke ist die gleiche wie bei den erstgedachten Röhren. Die Wandstärke von 20 mm hat man in der neuesten Zeit den Röhren gegeben, welche, ähnlich wie die Dinas-Steine, hauptsächlich aus Kieselsäure bestehen. Ausnahmsweise (La Salle in Illinois. U. S. A.) wendet man auch Röhren von rechteckigem Querschnitt und grossen Dimensionen an. Dieselben haben bei Gasfeuerung den ersten Anprall der Flamme auszuhalten und sind äusserlich 1,52 m lang, 53 cm hoch und 23 cm breit.

Das Material, aus welchem die Röhren hergestellt werden, ist ein Gemenge von stark gebranntem Thon (Schamott) bester Qualität, von getrocknetem und gemahlenem, rohem Thon und von gereinigten Stücken bereits gebrauchter Röhren. In der neuesten Zeit hat man für kieselsäurereiche Erze, besonders in Belgien und Spanien, das Material möglichst quarzreich und arm an Thonerde gemacht (94 % Kieselsäure). Die aus einem quarzreichen Materiale hergestellten Röhren kosten weniger und gestatten geringere Wandstärken (20 mm) als die an Thonerde reichen Röhren. Dabei lassen sie in Folge der verringerten Wandstärke die Hitze gut durchdringen und werden von kieselsäurehaltigen Erzen nur sehr wenig angegriffen.

Die Bestandtheile der besseren Thonsorten für die Röhren sind bereits auf Seite 99 angegeben.

Das Mischungsverhältniss für die verschiedenen Hüttenwerke ist sehr verschieden und richtet sich nach dem Quarz- und Thonerdegehalte der

Digitized by Google

zur Verfügung stehenden Materialien sowie nach den Gangarten der Erze. Auf manchen Werken setzt man den Materialien auch wohl fein gepulverte Koks zu, um die Röhren fest, glatt und undurchdringlich für Zinkdämpfe zu machen. Die aus quarzreichem Materiale hergestellten Röhren versieht man zu diesem Zwecke mit einer aus 60 Gew.-Th. Lehm, 30 Gew.-Th. Glas und 10 Gew.-Th. Soda bestehenden Glasur. Enthält die Mischung eine zu grosse Menge rohen Thons, so verliert sie an Feuerbeständigkeit; enthält sie zu viel Schamott, so lässt sie sich schwierig formen und die Röhren werden porös und leicht zerbrechlich.

Beispielsweise bestand die Mischung für die Röhren der Werke bei Engis in Belgien lange Zeit hindurch aus: 30 Th. rohem Thon, 27 Th. gebranntem Thon (Schamotte), 15 Th. alten Röhren, 18 Th. Koks, 10 Th. Sand. Ein anderes in Belgien angewendetes Mischungsverhältniss für mit Hülfe von Maschinen hergestellten Röhren ist[1]) in Raumtheilen: 100 Th. Koks, 300 Th. Sand, 250 Th. alte Röhren, 350 Th. roher Thon. In England (Morriston) ist die Mischung für die durch Luft gekühlten Röhren (Kanonen) 1 Vol. belgischer roher Thon (Andenne), 2 Vol. gebrannter belgischer Thon, 1 Vol. roher, 1 Vol. gebrannter englischer Thon (Stourbridge) oder je 1 Vol. roher und gebrannter belgischer Thon, englischer Rohthon, Bruchstücke von Röhren und belgischer Sand. Für gewöhnliche Röhren ist die Mischung: 1 Vol. belgischer Thon, 1 Vol. englischer Thon, 3 Vol. gebrauchte Röhren oder 1 belg. Thon, 1 engl. Thon, 1 belg. Brennthon, 1 alte Röhren, 1 gebrauchte feuerfeste Steine. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika nimmt man gleiche Theile von frischem Thon und Schamott. Der letztere Körper wird theils durch Brennen von Thon hergestellt, theils aus den Scherben alter Retorten entnommen.

Die Mischung für das in der neuesten Zeit angewendete quarzreiche Material ist:

$^1/_3$ Thon von Andennes mit 60 bis 70 % Kieselsäure, $^1/_3$ Sand mit scharfeckigen Körnern und $^1/_3$ Schamott. Der Kieselsäuregehalt der Mischung beträgt 94 %.

Die gedachten Materialien werden nach vorgängiger Zerkleinerung unter Zusatz von 7 bis 8 % Wasser zu einer gleichartigen Masse zusammengeknetet.

Die Zerkleinerung geschieht mit Hülfe von Kollermühlen, Carr'schen Desintegratoren oder von Vapart'schen Schleudermühlen. Die Leistung der in Belgien gebräuchlichen Schleudermühlen (Vapart) ist 3 bis $3^1/_2$ t zerkleinerte Masse in der Stunde. Ist das Korn der zerkleinerten Massen zu grob, so werden die Röhren porös; ist es dagegen zu fein, so erweichen die Röhren leicht im Feuer. Der Thon wird zu feinem Mehl zerkleinert, während der Schamott und die Scherben durch ein Sieb von 5 mm Weite

[1]) Knab, Métallurgie, p. 431.

Digitized by Google

durchgehen. Das Korn der zerkleinerten Masse geht im Durchschnitt nicht über 3 mm.

Das Zusammenkneten der verschiedenen Materialien geschieht in den bekannten Thonknetmaschinen. Nur ausnahmsweise geschieht das Kneten durch Handarbeit.

Die durchgeknetete Masse lässt man häufig in Kellern 6 bis 8 Wochen lang faulen, um sie plastischer zu machen. Alsdann wird sie in einzelne Klumpen zertheilt.

Die Herstellung der Röhren kann sowohl durch Handarbeit als auch mit Hülfe von Maschinen bewirkt werden. Grundsätzlich wendet man Maschinen an. Die Herstellung durch Handarbeit ist zur Zeit wohl auf den meisten Werken aufgegeben.

Die Herstellung der Röhren durch Handarbeit geschieht gewöhnlich mit Hülfe von Formen aus Eisenblech, welche aus mehreren Röhrenaufsätzen bestehen. Die Aufsätze bestehen ihrerseits aus zwei Hälften, deren jede die Gestalt eines halben Hohlcylinders besitzt. Die beiden Cylinderhälften werden so zusammengefügt, dass sie einen Cylinder bilden, in welcher Lage sie durch Ringe und Keile zusammengehalten werden.

In den untersten Theil der Form legt man eine Thonscheibe ein und höhlt dieselbe zur Bildung des Bodens der Röhre mit Hülfe eines Stampfers so aus, dass die Ränder der Scheibe an der Wand des Cylinders emporsteigen.

Der emporgestiegene Theil der Thonscheibe wird nun mit Hülfe eines Klöppels an die Wand der Form angeklopft und dann zur Herstellung der cylindrischen Röhrenwand mit Hülfe einer Schablone ausgebohrt und geglättet. Der obere Rand des so hergestellten Rohrtheils wird mit einem kammartig ausgeschnittenen Brettchen aufgekratzt, worauf die Erhöhung des Rohrs durch Aufkneten von Thonwülsten auf dasselbe folgt.

Sobald die aufgekneteten Wülste eine gewisse Höhe erreicht haben, wird der so entstandene Cylinder mit einem neuen Rohraufsatz umgeben. Es folgt nun wieder das Anklopfen des Thons an die Wand des Aufsatzes und das Ausbohren des neuen Rohrtheils mit Hülfe einer Schablone. Der obere Rand der so verlängerten Röhre wird nun wieder aufgekratzt, worauf wieder das Aufkneten von Thonwülsten, das Umlegen eines neuen Rohraufsatzes um dieselben, das Anklopfen des Thons an die Form und das Ausdrehen folgen. In dieser Weise fährt man fort, bis die Röhre die gewünschte Höhe erreicht hat. Alsdann legt man auf den oberen Rand der Röhre noch einen dünnen Wulst und drückt denselben nach Innen, um die Rohrwand hier zu verstärken.

Schliesslich schneidet man den oberen Rand der Röhre glatt ab, polirt denselben sowie das Innere der Röhre und stellt dann die Röhre in der Form in einem gut ventilirten Raume auf. 1 Arbeiter kann in 12 Stunden 18 bis 20 Stück Röhren herstellen. Nachdem die einzelnen

Digitized by Google

Theile der Form sowie die Stützen der Röhre nach und nach entfernt sind (was nach ungefähr 48 Stunden der Fall ist), lässt man sie noch gegen 3 Wochen stehen, um lufttrocken zu werden. Alsdann wird sie 2 bis 3 Monate lang in Trockenkammern, welche durch Oefen oder besser noch durch Caloriferen geheizt werden, zuerst einer Temperatur von 25°, dann einer allmälich bis 70° gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Je länger die Röhren in den geheizten Trockenräumen stehen, um so grösser ist ihre Haltbarkeit.

Eine andere nur selten angewendete Art der Herstellung der Röhren durch Handarbeit besteht darin, dass man einen cylindrischen Eisenkern in die Form stellt und den so entstandenen ringförmigen Zwischenraum zwischen Form und Kern mit dem feuerfesten Material ausstampft.

Die Herstellung der Röhren mit Hülfe von Maschinen lässt sich auf mehrfache Art ausführen.

Die ältere gegenwärtig noch in Angleur (Chenée) in Belgien angewendete Art besteht darin, dass man den Thon in einer Leinwandhülle in röhrenförmige cylindrische oder elliptische stehende, zum Aufklappen eingerichtete Holzformen presst und dann mit Hülfe von Bohrmaschinen bzw. Schrauben eine kreisförmige oder elliptische Höhlung ausbohrt. Das Einpressen des Thons geschieht durch einen auf und ab bewegten Hammer. Nach dem Einpressen wird die Form mit ihrem Inhalt auf einem Wagen nach der Bohrmaschine gebracht, welche die erforderliche Höhlung herstellt. Alsdann wird die aus zwei Hälften bestehende Form aufgeklappt; die Retorte wird herausgenommen und in die Trockenräume gebracht, wo sie von der sie umgebenden Leinwandhülle befreit und an der Innenseite geglättet wird. In 10 Stunden werden in Angleur auf diese Art durch 3 Mann und 2 Knaben 140 Stück Röhren hergestellt.

Eine zweite gegenwärtig auf den meisten belgischen Zinkhütten angewendete Art der Herstellung der Retorten besteht darin, dass man den Thon zuerst in die Form von massiven Cylindern bringt und diese dann mit Hülfe von hydraulischen Maschinen zu Retorten presst. Hierbei wird der Boden der Retorte in einem Stücke mit der Röhre hergestellt. Die massiven Cylinder besitzen 0,5 m Durchmesser und 0,6 m Länge. Sie werden dadurch hergestellt, dass man die aus einer gleichmässigen Masse bestehenden Thonklumpen in cylindrische (bzw. elliptische) Formen presst, deren Boden einen hydraulischen Kolben bildet. Ist der Thon in der Form mit Hämmern hinreichend fest geklopft, so wird er durch den hydraulischen Kolben aus der Form herausgepresst und dann mit Hülfe von hydraulischen Pressen in die Gestalt der Retorten gebracht. Es stehen verschiedene Arten von hydraulischen Retorten-Form-Maschinen in Anwendung.

Die eine derselben ist ein stehender Cylinder aus Gussstahl, dessen Innenseite die Gestalt und Grösse der Aussenseite der Retorte hat. In demselben befindet sich ein hohler Kern, von der Gestalt und Grösse der

Digitized by Google

Innenseite der herzustellenden Retorte. Zuerst wirft man zur Herstellung des Bodens der Retorte einen Thonklumpen von oben in den Cylinder. Alsdann schliesst man das obere Ende des Cylinders und drückt nun vermittelst eines hydraulischen Kolbens bei einem Druck von 150 bis 200 Atmosphären den Thon von unten in den Cylinder. Der Boden wird durch Andrücken des Thons an den Deckel des Cylinders gebildet, die Wände durch Einpressen des Thons in den ringförmigen Raum zwischen Cylinder und Kern. Den Druck lässt man gegen 2 Minuten währen. Alsdann nimmt man den Deckel des Cylinders ab und drückt die Retorte durch Aufsteigenlassen des hydraulischen Kolbens aus der Form heraus. Bei der gewünschten Länge schneidet man die Retorte durch einen Draht ab.

Eine andere Art der Formmaschinen besteht aus einem stehenden hohlen Gussstahlcylinder, in welchem sich ein ringförmiger genau an die Innenwandung desselben anschliessender Kolben befindet. Innerhalb des ringförmigen Kolbens befindet sich ein cylindrischer Kolben (Mönch), welcher die Gestalt des Innern der anzufertigenden Retorte hat. Beide Kolben arbeiten von unten nach oben. Das obere Ende des Cylinders wird durch einen schweren Deckel aus Gussstahl geschlossen. Soll eine Retorte hergestellt werden, so bringt man von oben einen cylindrischen Thonblock von der erforderlichen Grösse in den Cylinder und verschliesst dann das obere Ende desselben. Zuerst werden beide Kolben gleichzeitig aufwärts bewegt, um den Thon zusammenzupressen. Darauf wird der innere Kolben (Mönch) in den Thon gedrückt, während der ringförmige Kolben zurücksinkt. Durch die Bewegung des inneren Kolbens erhält die Retorte ihre Gestalt. Nach Herstellung derselben wird das obere Ende des Cylinders geöffnet und durch Emporsteigenlassen des ringförmigen Kolbens die Retorte aus dem Apparat herausgepresst. Auch hier beträgt der Druck 150 bis 200 Atmosphären und währt gegen 2 Minuten.

Eine Maschine der ersten Art steht z. B. zu Ampsin in Belgien in Anwendung. Mit derselben werden in 10 Stunden 145 Retorten hergestellt. Zur Bedienung derselben sind 4 Mann in der Schicht erforderlich. Ein weiterer Mann stellt die Thoncylinder her und ein anderer Mann fährt die fertigen Retorten in das Trockenhaus.

Eine Maschine der zweiten Art steht auf der Hütte Münsterbusch bei Stolberg zur Herstellung von Muffeln in Anwendung.

In 10 Stunden werden daselbst 140 bis 150 Retorten (Muffeln) hergestellt. Zur Bedienung der Maschine sind 3 Mann erforderlich.

Die mit Hülfe hydraulischer Maschinen hergestellten Retorten sind besser und haltbarer als die auf andere Art angefertigten Retorten. Vor allen Dingen sind die Wände derselben dicht, so dass sich die Zinkverluste seit Anwendung derselben erheblich vermindert haben.

Das Trocknen der Retorten geschieht in der oben (bei der Anfertigung der Retorten durch Handarbeit) angegebenen Weise.

Digitized by Google

Die Retorten müssen, ehe sie in die im Betriebe befindlichen Destillir-öfen eingesetzt werden, zur Verhütung des Reissens und Durchbiegens eine Zeit lang in Brenn- oder Vorwärmöfen erhitzt werden. Die Erhitzung geht bis zur Rothglut und dauert 12 bis 24 Stunden. Nach Ablauf der Hälfte der Erhitzungszeit werden die Retorten umgedreht.

Die Brennöfen, in welchen die Röhren vor dem Gebrauche erhitzt werden, sind Flammöfen, deren Sohle vielfach durchbrochen ist. In dem über dieser Sohle befindlichen Heizraum werden die Röhren aufgestellt. Der Rost befindet sich entweder unter der durchbrochenen Sohle, so dass die Flamme durch die Oeffnungen der ersteren von unten nach oben zieht oder er liegt zur Seite derselben und die Flamme zieht über eine Feuerbrücke in den oberen Theil des Heizraums, um den letzteren von oben nach unten zu durchstreichen und durch die Oeffnungen der Sohle in den Essencanal zu ziehen. Ein Ofen der letzteren Art, welcher als sehr zweckmässig und dauerhaft gerühmt und in England den Oefen der ersten Art vorgezogen wird, ist aus den Figuren 60, 61 und 62 ersichtlich. A ist

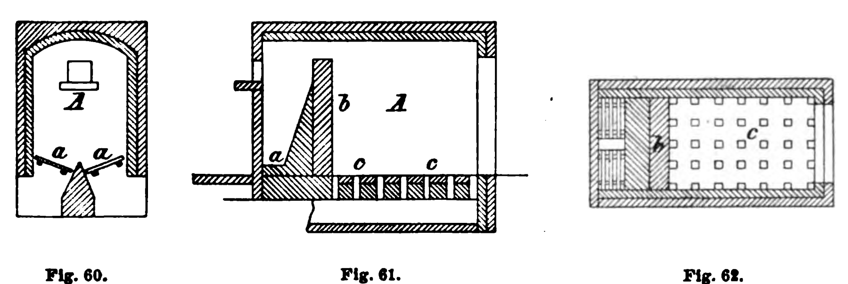


Fig. 60. Fig. 61. Fig. 62.

der 2,14 m lange, 1,37 m weite und im Gewölbemittel 1,52 m hohe Heizraum, welcher gegen 25 Röhren fasst. a ist die Feuerung, deren 1,30 m langer und 0,30 m weiter Rost aus zwei gegeneinander geneigten Hälften besteht. b ist die Feuerbrücke, über welche die Flamme in den Heizraum tritt. Die Flamme durchzieht den letzteren von oben nach unten und gelangt dann durch die in der Sohle befindlichen 0,10 m weiten quadratischen Oeffnungen c in den Zugcanal, welcher die Feuergase in die Esse führt.

Die Vorlagen.

Die Vorlagen, in welchen sich das dampfförmige Zink condensirt, sind kurze conische Röhren aus Thon, welcher indess weniger feuerfest ist als der Thon der Röhren. Man stellt dieselben gewöhnlich aus einem Gemenge von gleichen Theilen rohen und gebrannten Thons her. In England besteht die Mischung für die Vorlagen aus 1 Theil belgischem Thon (Andennes), 1 Theil englischem Thon (Stourbridge) und 4 Theilen alten Röhren und Steinen.

Die Mischung wird entweder in der Form von Scheiben um Modelle gelegt und fest an dieselben angeschlagen oder sie wird in eine conische

Digitized by Google

Metallform eingefüllt, in welche man nach der Füllung einen Mönch eindrückt.

Die so hergestellte Form wird sorgfältig getrocknet, dann innen geglättet und schliesslich gebrannt. Die Vorlagen sind gegen 40 cm lang und besitzen am weiteren Ende 15 cm äusseren Durchmesser, am engeren Ende $7\frac{1}{2}$ cm äusseren Durchmesser. Ein Arbeiter ist im Stande, täglich 100 Stück dieser Vorlagen herzustellen. Vor dem Gebrauche werden die Vorlagen mit Kalkmilch ausgestrichen, um in denselben sich bildende Ansätze leicht entfernen zu können. Das weitere Ende der Vorlage steckt man in die Röhre ein und verschmiert den Zwischenraum zwischen Vorlage und Röhrenwand mit Thon. Die Haltbarkeit der Vorlagen beträgt 8 bis 10 Tage. Gereinigte Stücke gebrauchter Vorlagen eignen sich noch zur Erzeugung geringerer Sorten von feuerfesten Steinen.

Die Befestigung der Vorlage und die Lage derselben zur Röhre ist aus Figur 63 ersichtlich. Das weitere Ende der Vorlage w ist an die Röhre r angekittet. Das vordere schmalere Ende derselben ruht auf einem

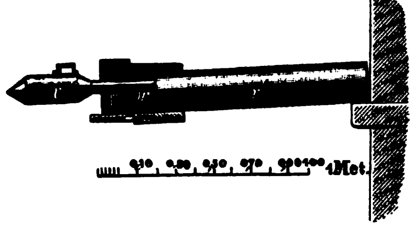


Fig. 63.

Stein. An dasselbe ist die sog. Vorstecktute v (allonge), welche aus Eisenblech besteht und zum Auffangen der von den Gasen mitgerissenen metallischen Theile dient, angesteckt. Dieselbe wird durch Drähte, welche an der Vorderwand des Ofens befestigt sind, gehalten.

Die Destillir-Oefen

sind, wie erwähnt, Schachtflammöfen. Die Röhren liegen in denselben in einer Anzahl von Reihen so übereinander, dass der grösste Theil der Oberfläche derselben von der Flamme umspült wird. Die Röhren liegen, wie schon Seite 102 dargelegt ist, mit ihrem hintersten Theile auf eingemauerten Vorsprüngen der hinteren Wand des Ofens, während ihr vorderer Theil auf Platten, welche an den heisseren Stellen des Ofens aus Thon, an den weniger heissen Stellen aus Gusseisen bestehen, aufruht. Sie sind nach vorne geneigt, um sie bequem entleeren und flüssige Massen aus denselben entfernen zu können. Die Zahl der Röhren, welche ein Ofen aufnehmen kann, schwankt je nach der Grösse derselben von 50 bis 400. Beispielsweise hat ein Doppelofen zu La Salle im Staate Illinois, Vereinigte Staaten von Nord-Amerika, auf jeder Seite 204 Röhren, zusammen also 408 Röhren;

Digitized by Google

die Doppelöfen zu Angleur haben 100 Retorten in 5 Reihen zu je 20 Stück an jeder Seite, die Doppelöfen zu Ampsin 50 in 5 Reihen zu je 10 Stück; zu Corphalie 70 (in 7 Reihen zu 10 Stück), 84 (in 7 Reihen zu 12 Stück) und 60 (in 6 Reihen zu 10 Stück) an jeder Seite, zu Bleiberg 70 und 84 Retorten an jeder Seite. Um möglichst viele Röhren in den Ofen einbringen zu können, hat man ihnen wohl einen ovalen Querschnitt gegeben oder die Brust des Ofens aus ineinandergreifenden sechseckigen Rahmen aus Gusseisen hergestellt und in jedes Sechseck ein Röhrenende gelegt oder anstatt der sechseckigen Rahmen Ringe aus Gusseisen angewendet.

Die Oefen sind entweder einräumig und stellen dann einen einzigen mit Röhren ausgesetzten schachtförmigen Raum dar oder zweiräumig, in welchem Falle sie durch eine gemauerte verticale Scheidewand in zwei Hälften getrennt sind, deren jede mit Röhren ausgesetzt ist.

Hinsichtlich der Art der Feuerung unterscheidet man die Oefen in solche mit Rostfeuerung, in solche mit directer Feuerung und Gasfeuerung und in solche mit Gasfeuerung. Durch zweckmässige Abänderung der Rostfeuerung (Wetherill-Roste, Halbgasfeuerung) sowie besonders durch Einführung der Gasfeuerung hat man erhebliche Vortheile hinsichtlich des Brennstoff- und Röhrenverbrauchs bei der Destillation erzielt und ist von der Natur des Brennstoffs unabhängig geworden.

Von Ausnahme-Verhältnissen abgesehen wird man daher grundsätzlich Gasfeuerung beim Betriebe der belgischen Oefen anwenden.

Wir haben nun zu betrachten

1. die Oefen mit Rostfeuerung,
2. die Oefen mit Rostfeuerung und Gasfeuerung,
3. die Oefen mit Gasfeuerung.

Die Oefen mit Rostfeuerung.

Diese Oefen sind entweder einräumig oder zweiräumig. Die Roste sind Planroste oder Treppenroste. Beim Vorhandensein fetter Steinkohlen wendet man die sog. Schlacken- oder Klinkerrostfeuerung an, wobei die frischen Kohlen auf eine Lage Schlacken geworfen werden und die unter den Rost tretende Luft in dieser Schlackenschicht vorgewärmt wird. Die Schlacken werden durch die Zwischenräume zwischen den Roststäben in den Aschenfall herabgestossen. Die Klinkerrostfeuerung gewährt gegenüber der gewöhnlichen Rostfeuerung die Vortheile einer guten Ausnutzung des Brennmaterials, der Vorwärmung der Verbrennungsluft und der Entfernung der Asche in grösseren Zwischenräumen sowie eines grösseren Schutzes der Roststäbe gegen die Hitze.

Für weniger fette Steinkohlen steht die sog. helle Rostfeuerung in Anwendung, bei welcher das Forträumen der Schlacken von oben geschieht.

Anthracit wird auf sog. Wetherill-Rosten (Nord-Amerika) verbrannt. Ein solcher Rost stellt eine mit kegelfömigen Oeffnungen versehene Platte aus Gusseisen dar. Durch die Oeffnungen wird Unterwind zugeführt.

Digitized by Google

Derartige Roste stehen in Bergen-Port und in Bethlehem in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in Anwendung. Die Roste bestehen daselbst aus 34 mm starken gusseisernen Platten, welche von den gedachten kegelförmigen Oeffnungen durchbrochen sind. Diese Oeffnungen haben am weiteren Ende 25 mm Durchmesser, am engeren Ende 10 mm Durchmesser. Auf 100 qcm geben 11 Oeffnungen. Die Platten liegen so auf Trägern aus Gusseisen, dass das engere Ende der Oeffnungen nach oben gekehrt ist. Bei dieser Lage der Platten ist eine Verstopfung der Löcher ausgeschlossen. Der Wind wird durch Fächergebläse geliefert und durch einen unter der Hüttensohle hinlaufenden Canal in den geschlossenen Aschenfall geführt. Ein weiterer Theil Luft wird in den untersten nicht mit Beschickung versehenen Röhren vorgewärmt und den Verbrennungsgasen zugeführt. Durch diese Feuerung werden 7 übereinanderliegende Reihen von Röhren geheizt.

Einräumige Oefen.

Bei diesen Oefen rechnet man 1 cbm Inhalt auf 11 bis 12 Röhren und 1 qm totale Rostfläche auf 5 bis 6 cbm Ofen-Inhalt.

Der ältere belgische Ofen, der sog. Lütticher Ofen, ist 1807 vom Abbé Dony in Lüttich angegeben worden.

Die Einrichtung desselben, wie er zu Moresnet bei Aachen im Betriebe stand[1]), ist aus den Figuren 64 und 65 ersichtlich. Der gewölbte Ofenschacht o hat 3,2 m Höhe, 2,45 m Breite und 1,5 m Tiefe. Derselbe enthält in 9 Reihen 69 Röhren. Die zunächst über dem Rost liegenden 8 Röhren, die sog. protecteurs oder Kanonen enthalten keinerlei Beschickung. Sie haben nur den Zweck, die Wirkung der Stichflamme abzuschwächen und die Flamme gleichmässig auf die übrigen Röhren zu vertheilen. Die übrigen Röhren liegen mit ihrem Hintertheil auf den Vorsprüngen (Consolen) v der Hinterwand, mit ihrem vorderen Ende in den 6 unteren Reihen auf Thonplatten (taques) s, an welche sich Eisenplatten anschliessen, in den 2 oberen Reihen nur auf Eisenplatten. Durch auf die hohe Kante gestellte Steine ist die ganze Vorderwand des Ofens in Nischen eingetheilt, von welchen die der obersten Reihe je 1 Röhre, dagegen die Nischen der sämmtlichen unteren Reihen je 2 Röhren aufnehmen. R ist der Rost, M die Schüröffnung. N sind die Füchse, welche die Verbrennungsgase entweder in den Essencanal oder in Oefen zum Calciniren des Galmeis führen. K ist ein Canal zur Aufnahme der Destillations-Rückstände.

Die Lage der Röhren nebst Vorlage ist aus der Figur 66 ersichtlich.

Auf den Morriston-Hütten (Vivian & Sons) bei Swansea in England[2]) standen 1878 einräumige belgische Oefen in Anwendung, von welchen die grösseren 6 Reihen von je 16 Stück Röhren und 1 Reihe mit

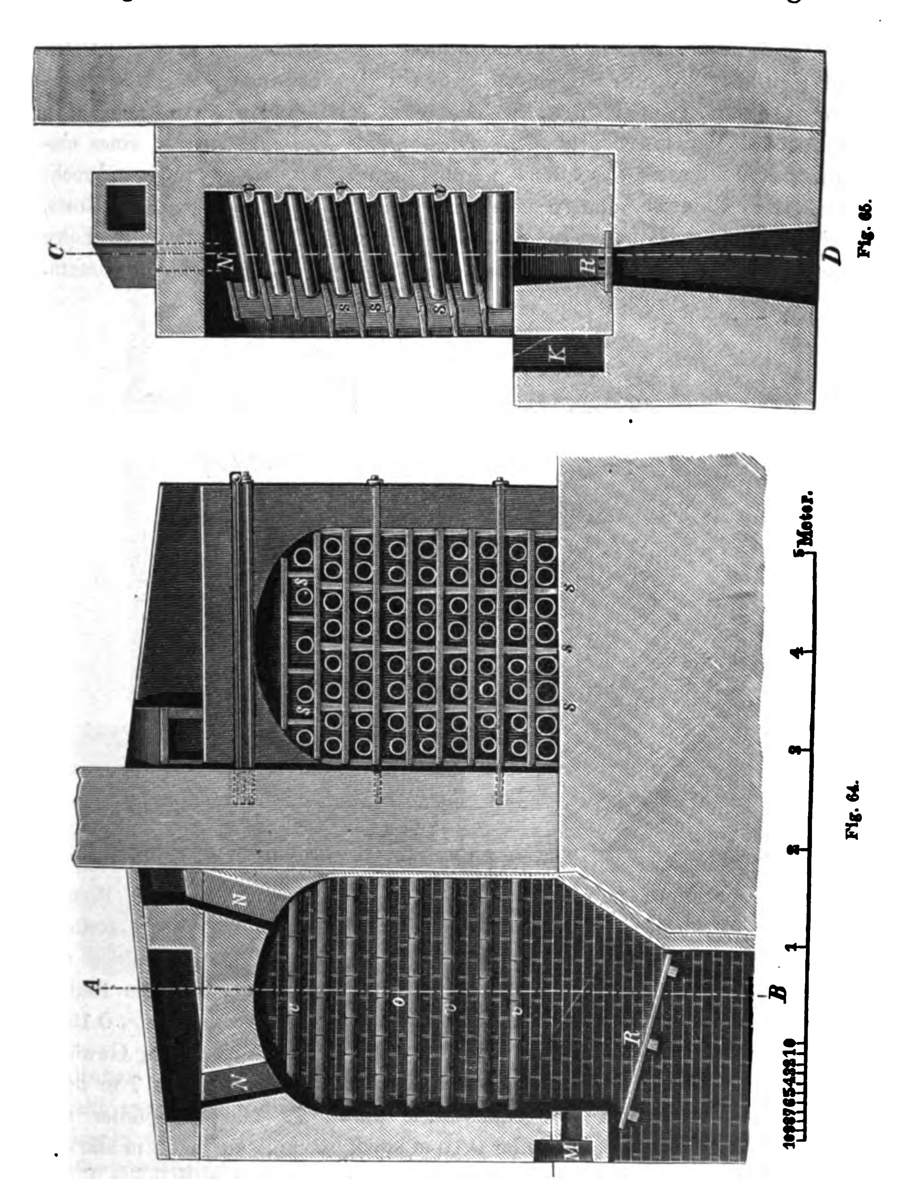
---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1859. S. 405. 1860. S. 3.

[2]) Borgnet, B.- u. H. Ztg. 1878. S. 388.

Digitized by Google

16 Kanonen, also im Ganzen 112 Röhren enthielten. Die Kanonen besassen unter dem Boden einen Luftzug-Canal zur Abkühlung, wie aus Figur 67 ersichtlich ist. Jeder Ofen besass zwei Feuerungen von



1,85 × 0,225 m Weite. Man verarbeitete in diesem Ofen täglich 2 Chargen; nur die 4 unteren Reihen verarbeiteten je 1 Charge. In 24 Stunden setzte man in einem Ofen 1350 kg Galmei und Blende mit 50 bis 51% Zink-

Digitized by Google

gehalt und 750 kg Reductionskohle (Kohlenstaub) durch und gewann 550 bis 570 kg Zink. Der Kohlenverbrauch betrug 2 t auf 1 t Erz. Die Bedienungsmannschaft bestand aus 3 Arbeitern in der Schicht. In 24 Stunden wurden 4 Röhren verbraucht.

In Bezug auf Brennstoff-Verbrauch und Kosten sind diese Oefen unvortheilhaft und werden durch die auf den nämlichen Werken betriebenen Cornwaller Oefen, welche von Alfred Borgnet angegeben wurden, bei Weitem übertroffen. Diese Oefen besitzen anstatt eines einzigen, der Längsaxe des Ofens parallel liegenden Rostes fünf senkrecht gegen die Ofenaxe und parallel den Röhren liegende geneigte Roste, welche von der Hinterseite des Ofens aus beschürt werden. In Folge dieser Einrichtung lässt sich die Länge der Oefen erheblich vergrössern.

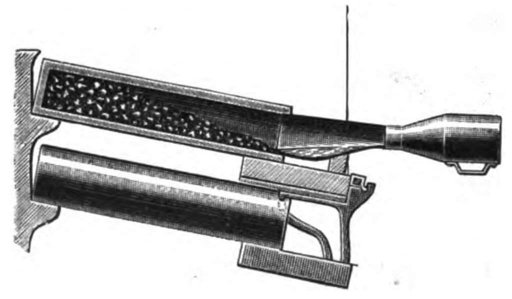


Fig. 66.

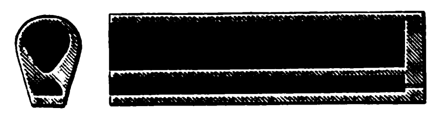


Fig. 67.

Die Einrichtung der auf den Morriston-Zinkwerken befindlichen Oefen ist aus den Figuren 68 und 69 ersichtlich. Dieselben enthalten 120 Röhren in 6 übereinanderliegenden Reihen. Die Röhren U der 4 untersten Reihen, die sog. Kanonen, besitzen zum Schutze gegen die Hitze Luftcanäle, wie aus Figur 67 ersichtlich, während die Röhren der zwei obersten Reihen ohne Luftcanäle hergestellt sind. R ist einer der 5 Roste von 0,61 × 0,15 m Fläche. Die Verbrennungsgase ziehen durch 17 Oeffnungen im Gewölbe des Ofens in den Sammelcanal S und aus dem letzteren in die 7 m hohe Esse. Die Vorderwand des Ofens wird durch 11 Gusseisenpfeiler aus einem Stück gebildet, deren jeder 0,10 m stark ist und aus 0,01 m starken Wänden gebildet wird. Den Zwischenraum zwischen den Wänden füllen feuerfeste Säulen aus. In Falzen der Pfeiler sind 0,50 m lange Gusseisenplatten verschiebbar angebracht, auf welchen die aus feuerfester Masse hergestellten Platten zum Auflager des vorderen Theiles der Röhren ruhen.

Digitized by Google

Die Länge des Ofens zwischen den 1,20 m starken Aussenmauern beträgt 6,25 m, die Breite mit Einschluss des Mauerwerks 2,25 m, die Höhe vom Rost bis zum Gewölbe 4,30 m, die vordere Höhe von der ersten Gusseisenplatte bis zum Gewölbefuss 3,10 m. Die Entfernung zwischen den Gusseisenplatten der ersten und zweiten Reihe beträgt 0,512 m, der dritten und vierten Reihe 0,487 m, der fünften und sechsten Reihe 0,437 m. Die

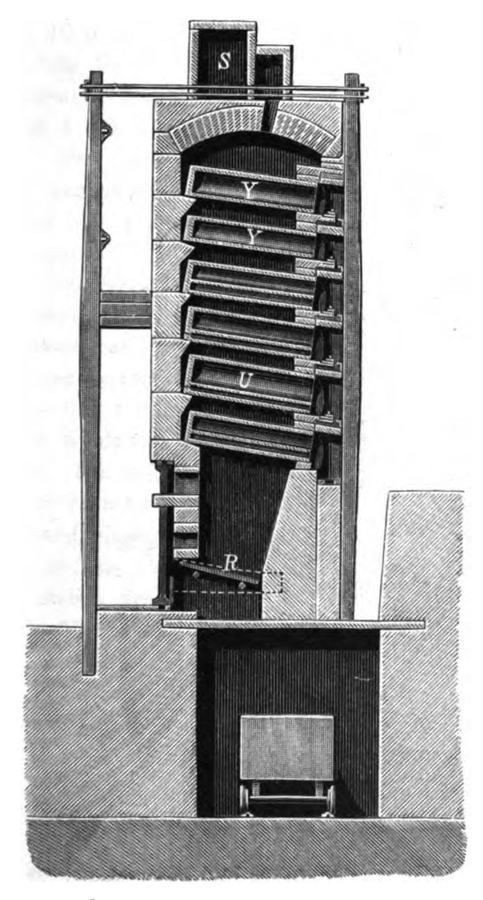


Fig. 68.

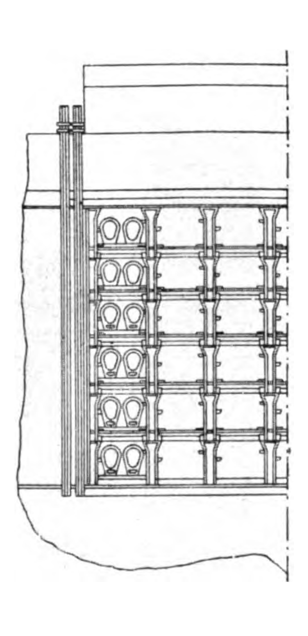


Fig. 69.

Nischen sind 0,50 m breit und fassen je zwei Röhren. Das Gewölbe besteht aus abwechselnden Schichten von besten feuerfesten und von Dinas-Ziegeln und ist 0,25 m stark. Der Ofen ruht auf Eisenschienen. Der Ofen verarbeitet in 24 Stunden 2100 kg Erz mit 49 bis 50% Zink und 1000 kg Reductionskohlen bei einem Ausbringen von 785 bis 850 kg Zink. Auf 1 t Erz werden 2 t Heizkohlen und 1,6 Stück Röhren verbraucht. Die Belegschaft in der Schicht beträgt 3 Mann.

Digitized by Google

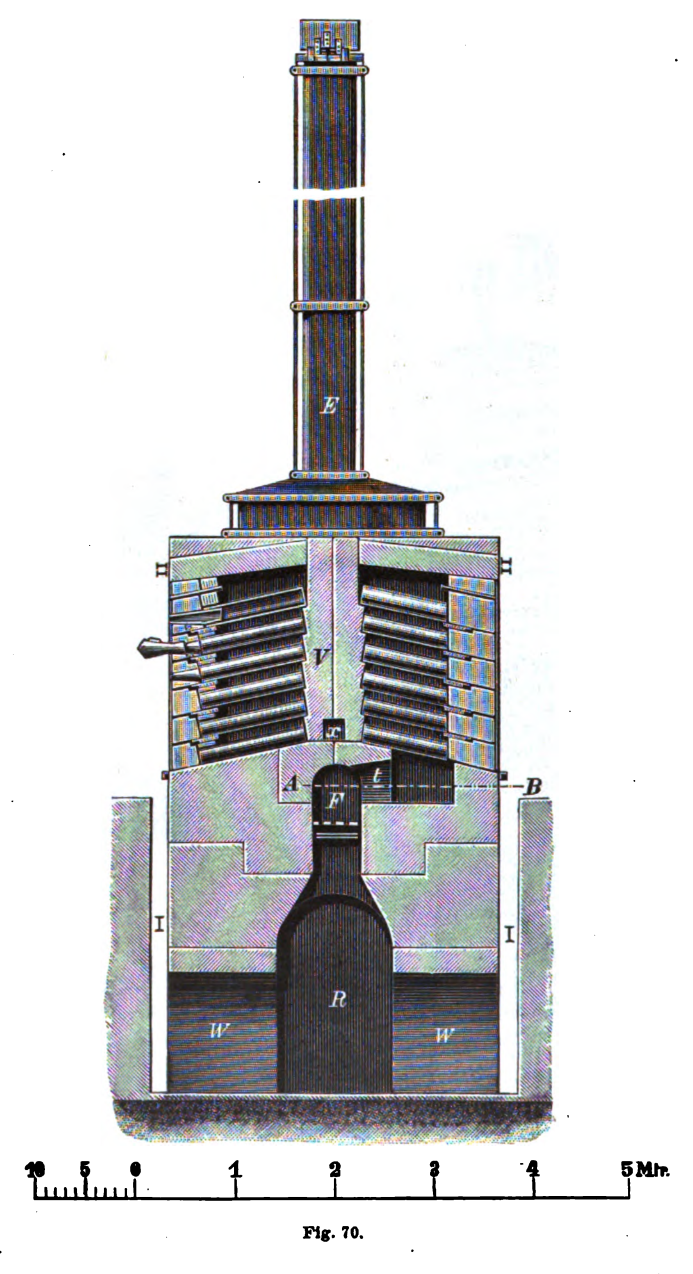


Fig. 70.

Die belgisch-Cornwaller Oefen[1]) enthalten in 4 Reihen je 10 ovale Kanonen und in 2 Reihen je 18 Röhren, im Ganzen also 108 Röhren.

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 387.

Digitized by Google

Dieselben besitzen indess keine Querroste, sondern 2 Längsroste von je 2,60 × 0,25 m Fläche. In 24 Stunden verhüttet man in denselben 1500 kg Erze mit 900 kg Reductionskohlen bei einem Ausbringen von 625 bis 650 kg Zink. Auf 1000 kg Erz verbraucht man 2100 kg Heizkohlen. Der tägliche Röhren-Verbrauch eines Ofens beträgt 4 Stück.

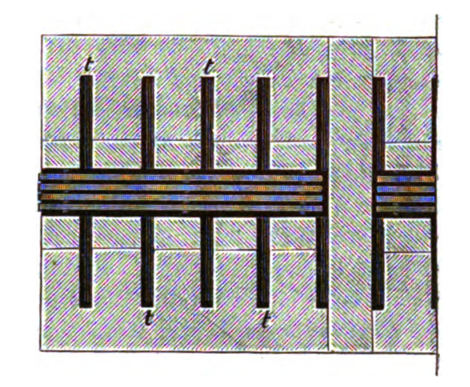


Fig. 71.

Der Cornwaller Ofen erfordert gegenüber dem älteren belgischen Ofen (Lütticher Ofen) einen geringen Arbeitsaufwand und hält bei Weitem länger (5 bis 6 Jahre gegenüber 12 bis 15 Monaten beim Lütticher Ofen), dagegen braucht er, z. Th. in Folge der Kühlung der Röhren mehr Kohle als der Lütticher Ofen. Die belgisch-Cornwaller Oefen erfordern mehr Arbeitsaufwand, dagegen weniger Röhren als die Cornwaller Oefen. Sie stehen den letzteren etwas nach, übertreffen aber bei Weitem die alten Lütticher Oefen.

Ein Ofen mit freier Flammenentfaltung nach dem Siemens'schen Heizverfahren ist der Actien-Gesellschaft für Glas-Industrie vormals Fr. Siemens in Dresden patentirt worden (D. R. P. 50917 vom 3. Sept. 1889). Ueber die Einführung desselben ist nichts bekannt geworden.

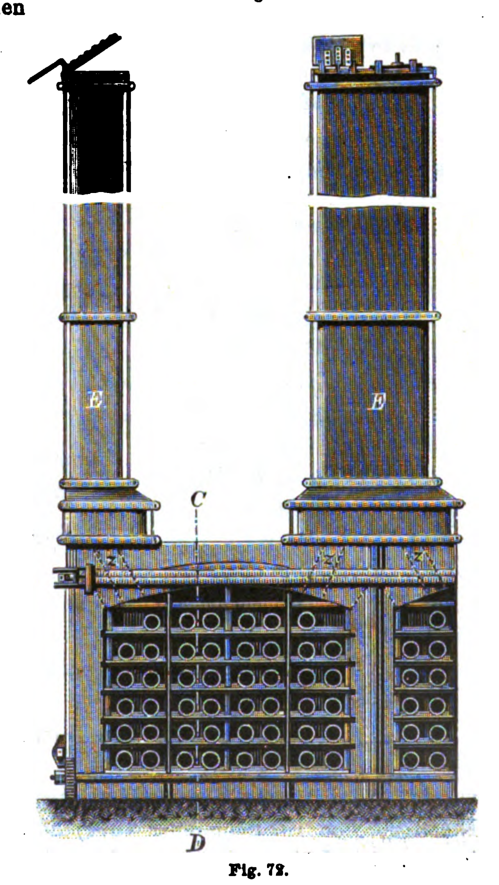


Fig. 72.

Von **zweiräumigen Oefen** oder Doppelöfen mit Planrost sei der Ofen, welcher 1871 auf den Werken der Gesellschaft Nouvelle Montagne zu Prayon in Anwendung stand, angeführt. Die Einrichtung desselben ist aus den Figuren 70, 71, 72 er-

sichtlich[1]). V ist die senkrechte Scheidewand, durch welche der Ofen in zwei Abtheilungen getheilt wird. Dieselbe dient gleichzeitig als Stütze für die hinteren Enden der Röhren, während die vorderen Enden derselben in der nämlichen Weise durch Platten gestützt werden, wie bei den einräumigen Oefen. Jede Abtheilung enthält 46 Stück Röhren in 6 Reihen. Die untersten 5 Reihen bestehen aus je 8 Stück Röhren; die oberste Reihe hat nur 5 Röhren. F ist die mit Planrost versehene Feuerung. Das Gewölbe derselben trägt die gedachte Scheidewand. Ueber dem Gewölbe befindet sich ein Luftcanal zur Abkühlung. Durch beide Seiten des Gewölbes sind in bestimmten Entfernungen Schlitze t geführt, durch welche die Flamme in die beiden Abtheilungen des Ofens zieht. Jede Abtheilung hat im Ofengewölbe zwei Füchse z, durch welche die Feuergase in die 7 m hohen Essen E ziehen. Die Destillations-Rückstände werden durch den Canal I in das Gewölbe W gestürzt und durch den unter dem Roste befindlichen gewölbten Canal R abgefahren.

2. Oefen mit vereinigter Rost- und Gasfeuerung.

Eine eigenthümliche Art von Doppelöfen mit vereinigter directer und Gasfeuerung, welche in Belgien und Spanien mit Vortheil ange-

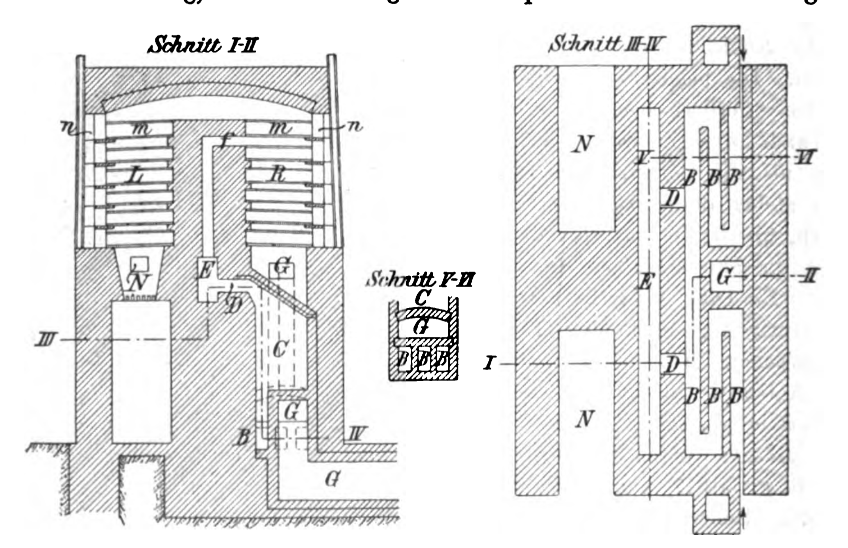


Fig. 73 bis 75.

wendet werden, stellt der Ofen von Hauzeur (Deutsch. R. Patent No. 3729 vom 15. September 1877) dar. Derselbe besitzt zwei Abtheilungen. Die Röhren der ersten Abtheilung werden durch directe Feuerung

[1]) Massart, Revue univers. des Mines 1871. Tome 29. p. 313. Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Ing. Bd. 16. S. 10, 165.

Digitized by Google

erhitzt. Die mit unverbrannten Gasen gemengten Feuergase treten am oberen Ende dieser Abtheilung aus und gelangen in die zweite Abtheilung, welche sie von oben nach unten durchziehen. In der zweiten Abtheilung werden die unverbrannten Gase durch zugeführte vorgewärmte Luft vollständig verbrannt. Die Einrichtung dieses Ofens, welcher eine Vereinigung der Rostfeuerung mit der Gasfeuerung darstellt, ist aus den Figuren 73, 74 und 75 ersichtlich[1]).

N ist die Rostfeuerung, in welcher der Brennstoff in Folge beschränkter Luftzuführung nur unvollkommen verbrannt wird. Die Flamme und die unverbrannten Gase ziehen durch die erste Abtheilung L in die zweite Abtheilung R, in welcher durch erwärmte Luft die Verbrennung der unverbrannten Gase stattfindet. Die Verbrennungsluft für die zweite Abtheilung tritt durch die Canäle B B im Mauerwerk des Ofens ein, gelangt aus denselben in die Kammer C und zieht dann durch die horizontalen Canäle D in den in der Mittelmauer aufsteigenden Canal E, um schliesslich angewärmt durch die horinzontalen Canäle f in den oberen Theil des Schachtes R zu strömen, wo sie die unverbrannten Gase verbrennt. Die Feuergase ziehen in diesem Schachte abwärts, um durch den Essencanal G in die Esse zu gelangen. Auf diesem Wege geben sie einen grossen Theil ihrer Wärme an das die Luftcanäle umgebende Mauerwerk ab.

Die Oefen mit Gasfeuerung.

Die Oefen mit Gasfeuerung benutzen als Brennstoff ausschliesslich Generatorgas. Sie besitzen gegenüber den Oefen mit directer Feuerung die Vortheile der Unabhängigkeit von der Natur des Brennstoffes, eines geringeren Brennstoff-Verbrauchs, eines geringeren Verbrauchs an Destillirgefässen und eines höheren Ausbringens an Zink. Der geringe Verbrauch an Retorten beruht sowohl auf der durch die Gasfeuerung erzielten gleichmässigen Temperatur im Ofen als auch auf dem Vorhandensein eines schwachen Gas-Ueberdruckes in demselben, welcher das Eindringen von kalter Luft in den Ofen ausschliesst. (Bei der Rostfeuerung tritt ein Ueberschuss von kalter Luft in den Ofen, sobald frischer Brennstoff eingeführt wird.) Die Retorten erhalten in Folge dieser Umstände weniger leicht Risse und halten länger. Hierdurch fällt auch das Ausbringen an Zink höher aus, da weniger Zinkdämpfe aus den Röhren in die Oefen entweichen können.

Die Verbrennungsluft für das Gas wird grundsätzlich vorgewärmt. Man wendet sowohl Gasöfen ohne Wärmespeicher als auch Gasöfen mit Wärmespeicher an. Die Oefen mit Wärmespeicher haben, obwohl sie weniger Brennstoff verbrauchen und höhere Temperaturen erzielen als die Oefen ohne Wärmespeicher, nur in wenigen Fällen Anwendung gefunden, weil die Anlage derselben theuer ist, weil die Canäle der Wärmespeicher

---

[1]) Spirek, Oesterr. Zeitschr. 1881. S. 335. Dingler 235. 221.

leicht durch Zinkoxyd verstopft werden und daher eine öftere Reinigung bedingen, weil sich die Temperatur in den hohen belgischen Oefen nicht so gut auf gleicher Höhe halten lässt, wie in den weiten aber niedrigen schlesischen Oefen und weil in Folge dessen leicht eine zu starke Erhitzung der Röhren und eine Verflüchtigung von Zink (wegen erschwerter Condensation der Zinkdämpfe) eintritt. Bei den niedrigen und weiten schlesischen Oefen mit ihren grossen Muffeln hat sich dagegen die Gasfeuerung mit Wärmespeichern gut bewährt.

Die Gasöfen ohne Wärmespeicher.

Gasöfen ohne Wärmespeicher standen bzw. stehen in Anwendung zu Moresnet bei Aachen, in Belgien und in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

Zu Moresnet wurden sowohl Generatoren mit Treppenrost als auch Gröbe-Lürmann'sche Generatoren (s. Allgem. Hüttenkunde Seite 213) angewendet[1]). Die Generatoren der letzteren Art haben sich nicht so gut bewährt wie die Generatoren mit Treppenrost. Es befanden sich daselbst je zwei Oefen zu einem Ofenmassiv vereinigt. Jeder derselben hatte einen besonderen Gasgenerator. Die beiden Oefen lehnten nicht mit den Hinterwänden aneinander, sondern liessen einen als Abzugscanal für die Verbrennungsgase dienenden Raum zwischen sich. Die Gase stiegen aus den Generatoren in die Oefen, wo sie mit heisser, in der untersten Röhrenreihe vorgewärmter Luft in Berührung kamen und verbrannten. Sie stiegen in den Oefen aufwärts und gelangten am oberen Ende derselben in den gedachten gemeinschaftlichen senkrechten Canal, durch welchen sie abwärts in den Essencanal zogen.

Die in der Nähe von Lüttich angewendeten Gasöfen[2]) sind mehr breit als hoch. Je zwei Oefen haben eine gemeinschaftliche Hinterwand. Jeder Einzelofen hat 2 Gasgeneratoren. Die Verbrennungsluft wird vorgewärmt und im Interesse einer gleichmässigen Erhitzung des ganzen Ofenraumes den Gasen an verschiedenen Stellen des Ofens zugeführt.

Loiseau[3]) führt Gas durch eine Reihe miteinander verbundener (mit Retorten ausgesetzter) Erhitzungsräume. In den ersten Erhitzungsraum lässt er kalte Luft treten, in die folgenden Erhitzungsräume vorgewärmte Luft, welche um so heisser ist, je mehr die Menge der brennbaren Gase (in den folgenden Räumen) sich verringert hat. Durch diese Einrichtung soll in allen Ofentheilen eine möglichst gleichmässige Temperatur erzielt werden, wodurch die in Folge von Temperaturschwankungen im Reductionsraume eintretetenden Zinkverluste vermieden werden.

---

[1]) Wochenschr. d. Ver. Deutsch. Ingenieure 1877. S. 14.
[2]) Wochenschr. d. Ver. Deutsch. Ingenieure 1877. No. 44.
[3]) B.- u. H. Ztg. 1879. S. 171.

Digitized by Google

Die Einrichtung des älteren Gasofens auf der Zinkhütte von Matthiessen-Hegeler zu La Salle im Staate Illinois der Ver. Staat. von Nord-Amerika ist aus den Figuren 76 und 77 ersichtlich. Die Oefen sind Doppelöfen, bei welchen die Feuergase von oben nach unten ziehen. In der obersten Reihe liegen 36 Gefässe. Dieselben sind 1,3 m lang, 50 cm hoch und 20 cm i. L. weit. Unter diesen Gefässen liegen 4 Reihen Röhren von je 42 Stück, deren Länge und Durchmesser von den oberen Reihen nach den unteren Reihen hin abnimmt. Jede Seite des Doppelofens enthält demnach 168 Stück Röhren (ausser den in der obersten Reihe liegenden Gefässen).

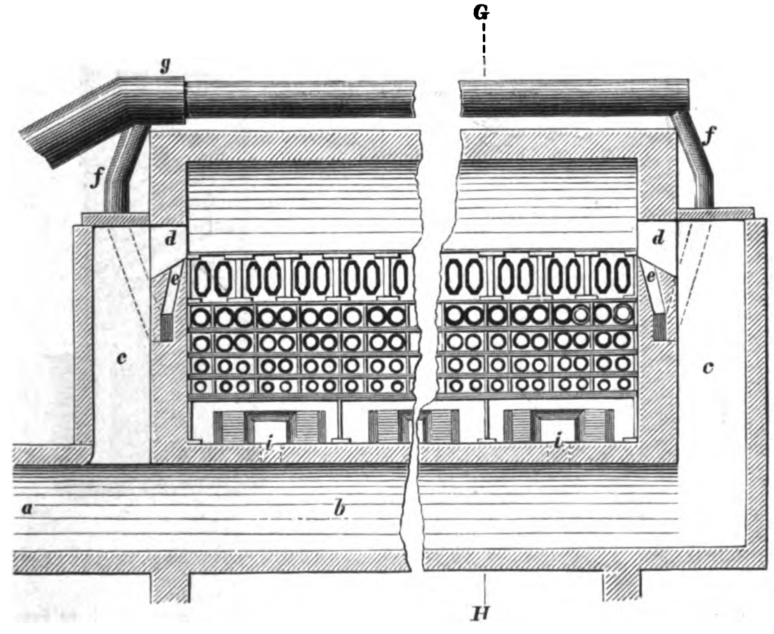


Fig. 76.

Die Gase ziehen aus den in der Zeichnung nicht dargestellten, mit Treppenrosten versehenen Generatoren in den Canal b, steigen dann an den beiden kurzen Seiten des Ofens durch die Canäle c aufwärts und treten am oberen Ende derselben durch die Schlitze d in den oberen Theil des Ofens. Hier werden sie durch Gebläseluft, welche aus den Röhren G bzw. g in die Röhren f und aus den letzteren durch die Schlitze e in den Ofen strömt, verbrannt. Die brennenden Gase durchziehen den Ofen von oben nach unten. Die Verbrennungs-Erzeugnisse gelangen durch die Füchse i in die Essencanäle k und l. Ein Theil der Wärme derselben dringt durch die Wände in den Canal b und dient so zur Vorwärmung der frischen Gase.

9*

Digitized by Google

Neuere Oefen auf dem gedachten Werke[1]) bestehen aus einer Reihe mit einander verbundener Erhitzungsräume, welche nacheinander von dem Gasstrome durchzogen werden und Oeffnungen zur Einführung heisser Luft besitzen. Je zwei Oefen besitzen eine gemeinschaftliche Hinterwand und sind zu einem Massiv verbunden. Jeder Ofen hat 4 oder 6 Reihen von Retorten. In einer Reihe befinden sich 56 bis 72 Retorten. Das grösste Massiv enthält (in 2 Oefen) 876 Retorten.

Zur Verarbeitung bleihaltiger Zinkerze in Röhren hat Thum einen Gasofen angegeben, welcher sich indess noch nicht in der Praxis bewährt

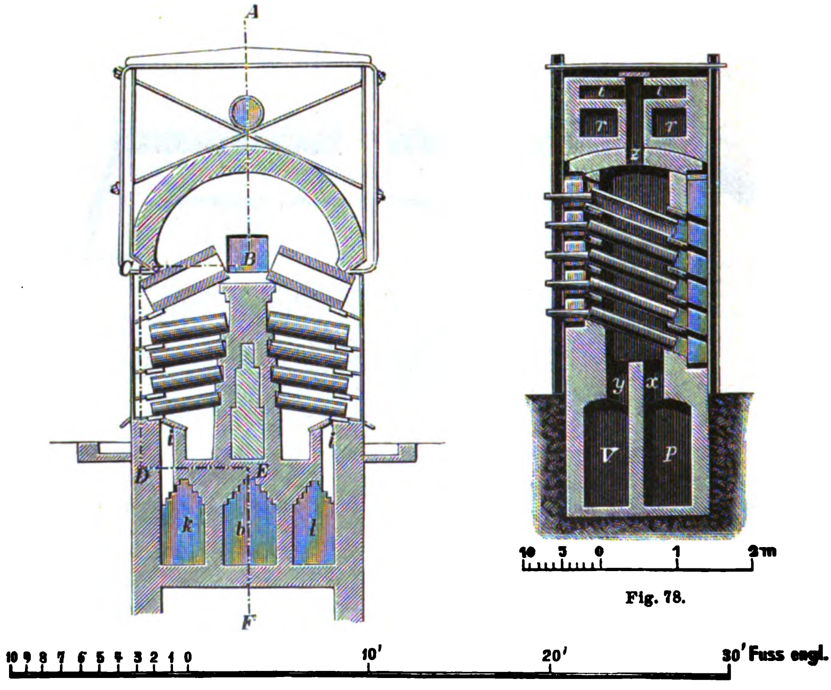


Fig. 78.

Fig. 77.

zu haben scheint. Die Röhren dieses Ofens, welcher in Figur 78[2]) dargestellt ist, liegen geneigt und sind an beiden Enden offen. Sie werden von unten geladen und an der unteren Seite durch einen Thonpfropfen verschlossen. Das Blei sammelt sich im unteren Theile der Röhre an und wird abgestochen, während die Zinkdämpfe am oberen Ende der Röhre austreten und in einer hier angebrachten Vorlage condensirt werden sollen.

Die in einem Generator erzeugten Gase treten aus dem Canal V durch den Schlitz y in den Ofen und mischen sich hier mit der durch den

---

[1]) D. R. Patent 10009 v. 19. Oct. 1879.

[2]) Stölzel, Metallurgie S. 799. B.- u. H. Ztg. 1875. S. 1.

Digitized by Google

Schlitz x aufsteigenden Verbrennungsluft. Die verbrannten Gase ziehen durch den Fuchs z in den Canal t, während die durch die Canäle r einziehende Verbrennungsluft in den ersteren durch die verbrannten Gase vorgewärmt wird.

Gasöfen mit Wärmespeicher.

Von den Oefen dieser Art sind bis jetzt nur die Oefen mit Siemens-Feuerung zur Anwendung gelangt. Dieselben liefern bei dem geringen

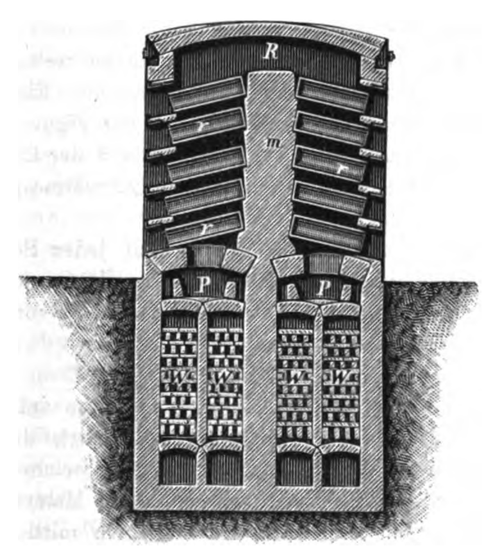


Fig. 79.

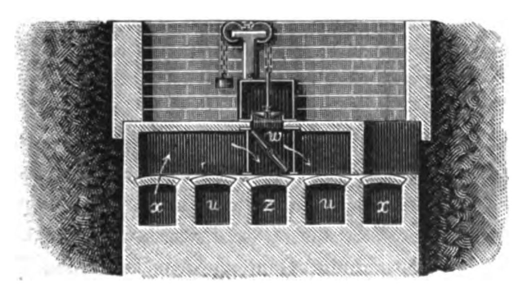


Fig. 80.

Durchmesser der Röhren höhere Temperaturen als für die Zink-Destillation erforderlich ist und stehen desshalb nur vereinzelt in Anwendung. Die Einrichtung eines belgischen Ofens mit Siemens-Feuerung ist aus den Figuren 79 und 80 ersichtlich.

Der Ofen ist ein Doppelofen. r r sind die Röhren, W W die Wärmespeicher. Die nach aussen gelegenen Wärmespeicher sind die Gas-Wärmespeicher, die nach innen gelegenen die Luft-Wärmespeicher. Gas und Luft

Digitized by Google

mischen sich in den Räumen PP. Die brennenden Gase steigen in dem einen Erhitzungsraum aufwärts, ziehen dann durch den anderen Heizraum abwärts und gelangen darauf durch die unter demselben befindlichen Wärmespeicher in die Esse. Nach Ablauf einer gewissen Zeit (½ Stunde) wird die Richtung des Gasstroms und des Luftstroms umgekehrt. Es ziehen dann die brennenden Gase in dem zweiten Heizraum aufwärts und im ersten Heizraum abwärts, um durch das zweite Paar von Wärmespeichern in die Esse zu gelangen. Die Umkehrung des Gasstroms erfolgt mit Hülfe der Wechselklappe w (Fig. 80), welche einerseits die Verbindung der frischen Gase mit einem der Gascanäle x, andererseits die Verbindung der verbrannten Gase mit dem Essencanal z herstellt. Eine gleiche neben der Gasumschaltungsvorrichtung befindliche (in der Figur nicht sichtbare) Vorrichtung dient zur Einführung der Luft in einen der Luftcanäle u bzw. zur Abführung der verbrannten Gase aus den Luftwärmespeichern in den Essencanal.

Ein derartiger Ofen mit 120 Röhren auf jeder Seite (10 Reihen Röhren und eine Reihe Kanonen) steht auf der Hütte der Illinois-Zink-Gesellschaft zu Peru bei La Salle (Staat Illinois Ver. St. von Nord-Amerika) in Anwendung.

Herstellung der Beschickung.

Wie bereits oben angegeben, werden die Erze im Falle des Vorhandenseins verschiedener Sorten derselben so gattirt, dass die Beimengungen derselben sich zu Verbindungen vereinigen, welche bei der Destillationstemperatur weder schmelzen noch mit dem Materiale der Röhren schmelzbare Verbindungen eingeben und dass ein mittlerer Metallgehalt resultirt. Kalkige und eisenhaltige Erze dürfen nicht kieselig sein, weil sonst leichtschmelzige Doppelsilicate entstehen.

Kieselgalmei erhält keinen besonderen Zuschlag, weil das Zinkoxyd aus diesem Silicate, wenn es fein gepulvert ist, durch Kohle allein reducirt wird.

Blende, Kieselgalmei und zinkische Ofenbrüche werden im pulverförmigen Zustande, Zinkspath dagegen, welcher leichter reducirbar ist, in gröberem Korne der Reduction unterworfen. Man mengt diese Erze je nach ihrem Zinkgehalt mit 40 bis 60% ihres Gewichtes an magerer Kohle oder Koksklein oder mit einem Gemenge aus gleichen Theilen magerer Kohle und Koksklein. Gasreiche Steinkohlen sind zu vermeiden, weil die Entgasung derselben Wärme erfordert und weil die aus ihnen entbundenen Gase die Zinkdämpfe verdünnen und dadurch die Condensation des Zinks erschweren. Der Blende, welche schwerer reducirbar als der Galmei ist, setzt man mehr Reductionskohle zu als dem letzteren.

Das Mengen der zerkleinerten Materialien geschieht entweder in Trögen auf der Hüttensohle oder im Thonkneter oder durch Walzen, in welchem letzteren Falle (Nord-Amerika) eine nochmalige Zerkleinerung des Gemenges stattfindet. Die Beschickung wird schwach angefeuchtet, damit

Digitized by Google

sie durch die beim Beginn der Destillation entwickelten Gase nicht aus dem Ofen herausgeblasen wird. Binon u. Grandfils setzen die Beschickung mit Theer angemengt im gepressten Zustande in die Röhren.

Betrieb beim Destilliren.

Die Inbetriebsetzung eines Ofens beginnt mit mehrtägigem schwachem Feuern bei leeren Röhren. Dann werden die Röhren bei allmälich verstärktem Feuer geladen. Die Anfangs schwache Ladung wird nach und nach vergrössert bis nach 14 Tagen der normale Betrieb erreicht ist.

Die Einführung der Ladung in die Röhren geschieht nach Wegnahme der Vorlagen mit Hülfe eines an einem langen Stiele befestigten Löffels von der Gestalt eines hohlen halben Cylinders. Die der Hitze am stärksten ausgesetzten Röhren erhalten grössere Ladungen als die weniger stark erhitzten Röhren. Die letzteren beschickt man mit leicht reducirbaren Körpern (Zinkstaub, zinkhaltige Abfälle) sowie mit armen und leicht sinternden Erzen. Die Ladung einer Röhre beträgt bei den neueren Oefen im Durchschnitt 28,5 kg Erz. Nach dem Eintragen der Beschickung (Chargiren) setzt man die Vorlagen mit ihren Stützen an und lutirt den Zwischenraum zwischen Vorlage und Röhre mit Thon. Aus den Röhren tritt einige Zeit nach dem Laden derselben eine Flamme von verbrennendem Kohlenoxydgas aus, welche nach einiger Zeit das helle Licht verbrennender Zinkdämpfe zeigt. Sobald diese Erscheinung eintritt, werden zur Verhütung von Zinkverlusten die Vorstecktuten (Allongen) auf die Vorlagen aufgesteckt. In der ersten Zeit condensirt sich, obwohl die Vorlage recht bald auf die erforderliche Temperatur gebracht ist, noch kein flüssiges Zink, sondern es wird in Folge des Gehaltes der Gase an Kohlensäure und Wasserdampf Zinkoxyd gebildet. Auch schlagen sich die Zinkdämpfe in Folge der grossen Verdünnung derselben nicht flüssig, sondern staubförmig nieder. Erst nach dem Verschwinden der erstgedachten Gase beginnt die Condensation der Zinkdämpfe. Ist der Ofengang zu heiss, wodurch in Folge mangelnder Condensation der Zinkdämpfe in den Vorlagen die Bildung grosser Mengen von Zinkstaub in den Vorstecktuten veranlasst wird, so stösst man mehrere kleine Oeffnungen in die Thonlutirung. Das in den Vorlagen condensirte Zink wird entweder mehrere Male während der Destillation oder nur einmal am Ende der Destillation entfernt. In diesen Fällen nimmt man die Vorstecktuten von den Vorlagen ab und zieht das Zink mit Hülfe von Krätzern (Kratzeisen) aus den Vorlagen in darunter gehaltene Giesskellen, aus welchen man es nach Entfernung der Krätzen von der Oberfläche desselben in eiserne Formen zu Platten von 18 bis 20 kg Gewicht giesst. Nach beendigter Destillation, deren Dauer von der Grösse der Röhren und des Ofens, der Lage der Röhren in letzterem, sowie von dem Grade der Reducirbarkeit der Beschickung abhängt und zwischen 12 und 24 Stunden beträgt, werden die Vorlagen abgenommen und die in den Röhren verbliebenen Rückstände mit sogenannten Räumeisen ausgezogen.

Digitized by Google

Nachdem noch etwa vorhandene Ansätze entfernt sind, werden die Röhren von Neuem beschickt. Das Auswechseln schadhafter Retorten geschieht nach beendigter Destillation.

Die Dauer des Beschickens, des Entleerens der Röhren, des Ausbesserns derselben und des Auswechselns schadhafter Röhren hängt von der Grösse und Röhrenzahl des Ofens ab.

Ebenso hängt die Zahl der Bedienungsmannschaften von der Grösse und Röhrenzahl der Oefen ab. Bei den neueren belgischen Oefen, deren Röhren durchschnittlich 28,5 kg Erz fassen, ist auf je 14 Retorten während 24 Stunden Betriebszeit des Ofens 1 Arbeiter erforderlich. Zur Erzeugung von 1 t Zink in der gedachten Zeit (aus Erzen von 50% Zinkgehalt) sind 5,8 Arbeiter nöthig.

Die Ladung eines Ofens schwankt je nach der Zahl der Röhren desselben zwischen 400 kg und mehreren Tonnen Erz.

Der Verbrauch an Heizkohlen schwankt je nach der Art der Kohlen und der Feuerung zwischen $1\frac{1}{4}$ bis 2 t auf 1 t Erz.

Die Haltbarkeit der Röhren hängt von der Güte der zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien und von der Art der Herstellung derselben ab. Die unter Anwendung von hydraulischem Druck hergestellten Röhren halten gegenwärtig durchschnittlich 40 Tage. Der Zinkverlust, welcher früher bis 27% von dem Zinkgehalte der Erze betrug, schwankt bei den neueren Oefen zwischen 10 und 15%.

Beispiele für die Zinkgewinnung in Röhren.

Bei den neueren, mit Gasfeuerung betriebenen Oefen in Belgien stellen sich die wirthschaftlichen Ergebnisse des Betriebes bei Weitem günstiger als bei den älteren Oefen. Zur Erzeugung von 1 t Zink werden bei Erzen von 50% Zinkgehalt 3 bis 4 t Kohle (Heiz- und Reductionskohle) und 200 kg Thon (bei einem Aufgang von 2,5% Röhren täglich) verbraucht. Zur Erzeugung von 1 t Zink in 24 Stunden sind bei einem Einsatz von je 28,5 kg Erz in eine Röhre 5,8 Mann erforderlich, d. i. 1 Mann auf 14 Retorten während 24 Stunden Betriebszeit des Ofens. Bei den ältesten Oefen wurden 7 bis 8 t Kohle auf 1 t Zink verbraucht. Der Zinkverlust beträgt 10 bis 15%.

Beispielsweise besitzen die Doppelöfen auf den Werken der Vieille Montagne in Angleur 100 Röhren an jeder Seite. Ein Ofenmassiv enthält 400 Röhren. Die letzteren werden durch Gas und erwärmte Luft geheizt. Jede Röhre erhält einen Einsatz von 30 kg Erz und 12 kg Kohle und liefert in 24 Stunden ausser einer gewissen Menge Zinkstaub 12 bis 15 kg Zink. Zur Herstellung von 1 kg Zink werden 3,5 bis 4,5 kg Heiz- und Reductionskohle verbraucht. Der Metallverlust beträgt 15%. Die Röhren halten je nach ihrer Lage und der auf ihre Herstellung verwendeten Sorgfalt 15 Tage bis 4 Monate. Ein Ofen hält 2 bis 3 Jahre aus[1]).

[1]) Bull. de la soc. de l'industr. min. 1888. 505.

Digitized by Google

Von älteren Oefen seien der Lütticher Ofen mit Rostfeuerung und 70 Röhren, sowie der Doppelofen mit Rostfeuerung und 92 Röhren der Nouvelle Montagne zu Prayon erwähnt. Die Betriebsergebnisse beziehen sich auf die siebziger Jahre.

Der Lütticher Ofen, welcher 1,5 m Tiefe, 2,6 m Weite und 3 m Höhe hatte und 70 Röhren von je 1 m Länge, 24 cm äusserem Durchmesser und 19 cm innerem Durchmesser enthielt, setzte bei Erzen von 47 bis 48% Zinkgehalt in 24 Stunden 1300 kg Beschickung bei einem Aufwand von 700 kg Reductionskohle und 2 t Heizkohlen durch. Die tägliche (24 Stunden) Hervorbringung eines Ofens an Zink betrug 470 bis 484 kg. Der Zinkverlust betrug mit Einschluss des in den Rückständen verbliebenen Zinks 18%. Die Rückstände mit über 6% Zink wurden durch Aufbereitung angereichert und dann entweder in den oberen Röhren der belgischen Oefen auf Zink oder in Flammöfen auf Zinkweiss verarbeitet.

Der oben S. 127 beschriebene Doppelofen der Gesellschaft Nouvelle Montagne zu Prayon[1]) mit 92 Röhren erhielt eine Tagescharge von 400 kg Erz (Galmei und Blende) mit 40,32% Zink, 72 kg reichen Abfällen der Zinkverhüttung (Zinkstaub und Krätzen) und 166 kg Reductionskohle. Während der Nachtschicht enthielt der Ofen bei heisserem Gange 500 kg Erz. Es enthielten die Röhren

der untersten Reihe 11 kg Erz und 3 kg Kohle,
- 3. - 17 - - - 2,75 kg Kohle,
- 4. - 7,6 - - - 3,6 kg Kohle und 3 kg Gekrätz,
- 6. - 5 - - - 5 - - - 5 - -

Das Besetzen der Röhren dauerte 3¼ Stunden.

Die Destillationsrückstände der oberen Röhren enthielten im Durchschnitt 9,15% Zink, die der mittleren Röhren 4,67% Zink und die der unteren Röhren 2,28% Zink. Der Zinkverlust betrug 11,28%. Die Röhren der obersten Reihe hielten 90 Tage, die der untersten Reihe nur 6 Tage. Die Dauer der Ofencampagnen betrug 150 bis 180 Tage.

Wie ersichtlich, stehen diese älteren Oefen mit Rostfeuerung den neueren Oefen hinsichtlich Dauer und Leistungsfähigkeit ganz erheblich nach und sind von denselben zum grossen Theile verdrängt worden. Man wird den grossen Oefen mit Gasfeuerung daher grundsätzlich den Vorzug vor den kleineren Oefen mit Rostfeuerung geben.

Die Leistungsfähigkeit der in England gebräuchlichen belgischen Oefen ist bereits oben angegeben worden.

Die im Osten der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika belegenen Zinkhütten (Bergen Port, Passaic-Works, Newark, Bethlehem) besitzen belgische Oefen mit Anthracitheizung auf den S. 121 beschriebenen

---

[1]) Massart l. c.

Digitized by Google

Wetherill-Rosten[1]). Die Betriebsverhältnisse derselben, wie sie zu Ende der siebziger Jahre bestanden, sind nachstehend dargelegt[2]).

Auf den Bergen Port-Zink-Works (New-Yersey), welche geröstete Blende mit 26 % Eisenoxyd verhütten, haben die Oefen je 70 Röhren. In 24 Stunden werden in einem Ofen 1440 kg geröstete Blende mit 860 kg Anthracit als Reductionsmaterial bei einem Aufwand von 2500 kg Anthracit als Heizmaterial durchgesetzt. Der Zinkverlust beträgt 24 bis 26 %. Die zwei oberen Röhrenreihen werden in 24 Stunden nur einmal beschickt, die fünf unteren Reihen zwei Mal. Das condensirte Zink wird in 24 Stunden 6 Mal aus den Vorlagen herausgeholt. Der Aufwand an Kohle für 1 t Zink beträgt 5,5 t Heizkohle und 1,9 t Reductionskohle, zusammen 7,4 t. Der Aufgang an Retorten in 24 Stunden beträgt 5 Stück pro Ofen (7,1 %). Die Ursache des verhältnissmässig grossen Aufwandes an Brennstoff und Retorten, sowie die hohen Zinkverluste sind durch den hohen Eisengehalt der Beschickung bedingt. Die Dauer der Ofencampagne beträgt 1 Jahr.

Auf den Passaic-Zink-Works in Jersey City (New-Yersey) enthalten die Oefen gleichfalls je 70 Röhren. Die Ladung pro Ofen beträgt 1350 kg eines Gemenges von Willemit und Galmei. Die drei unteren Röhrenreihen werden in 24 Stunden zwei Mal beschickt, die übrigen Röhrenreihen nur einmal. In 24 Stunden werden bei einem Aufwand von 2250 kg Feuerungskohle 500 kg Zink ausgebracht. Das Zinkausbringen beträgt 80 % vom Zinkgehalte der Erze. Auf 1 t Zink werden 4,5 t Heizkohle und 1,3 t Reductionskohle, zusammen 5,8 t Kohle verbraucht. Der Röhrenaufgang in 24 Stunden beträgt 6,4 % von der Zahl der im Ofen befindlichen Röhren. Die Dauer einer Ofencampagne beträgt 2 Jahre.

Auf den Lehigh-Zink-Works bei Bethlehem in Pennsylvanien enthalten die Oefen je 56 (7×8) Röhren und fassen je 1000 kg Erz (Gemenge von Galmei und Blende). Die oberste Röhrenreihe, welche Zinkstaub und Krätze enthält, wird in 24 Stunden nur einmal beschickt, die 6 unteren Röhrenreihen dagegen zwei Mal. Auf 1 t Erz werden 1,8 t Heizkohle verbraucht. Das Zinkausbringen beträgt 73,5 %. Auf 1 t Zink werden 4,5 t Heizkohlen und 1,7 t Reductionskohlen, zusammen 6,2 t Kohlen verbraucht. Der tägliche Aufgang an Röhren beträgt 3,2 %. Die Ofencampagnen dauern 15 Monate.

Auf der Bertha-Hütte bei Pulaski im Staate Virginia[3]), welche aus bleifreiem Galmei ein durch seine Reinheit bekanntes bleifreies Zink ($Zn = 99,981$ %, $Fe = 0,019$ %) herstellt, befinden sich 10 wallisisch-

[1]) Strecker, Das Zinkhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika. Jahrbuch der K. K. Bergakademien zu Leoben und Pribram und der Kgl. ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. 1879, S. 282.

[2]) Strecker l. c.

[3]) Engin. and Min. Journ. 1893. Vol. 56. No. 22.

Digitized by Google

belgische Oefen mit Rostfeuerung, von welchen jeder 140 Retorten mit elliptischem Querschnitt von je 1,219 m Länge, 0,254 m bzw. 0,203 m Durchmesser i. L. besitzt. Als Heizkohle dient die langflammige Pocahontas-Kohle, als Reductionskohle eine anthracitische Kohle. Die Beschickung eines Ofens besteht aus 4250 kg calcinirtem Erz und 3000 kg Kohle.

Die Destillation dauert 24 Stunden. Das Zinkausbringen beträgt 80 %. Die Belegschaft eines Ofens besteht aus 5 Mann, welche 24stündige Schichten verfahren.

Auf den Werken der Matthiessen & Hegeler Manufacturing Co. zu La Salle (Illinois)[1]) bestanden Ende der siebziger Jahre zwei Arten von neueren Gasöfen, nämlich kleinere Doppelöfen mit je 136 Röhren und ein grosser Doppelofen mit 408 Röhren. Die Generatoren besitzen schrägliegende, aus feuerfesten Steinen hergestellte Roste. Die Steine liegen ihrerseits auf Trägern aus Gusseisen und lassen den erforderlichen Zwischenraum für den Eintritt der Luft zwischen sich. Diese Einrichtung ist durch die zur Verwendung kommende, stark zur Schlackenbildung geneigte Kohle bedingt. Die Zahl der Röhrenreihen beträgt bei allen Oefen 5. Die oberste Reihe wird durch die Seite 114 beschriebenen Gefässe von rechteckigem Querschnitt gebildet. Diese Gefässe fassen zwei bis drei Mal soviel Beschickung als die Röhren. Die Oefen sind in Abtheilungen getheilt, welche je 4 Röhrenreihen zu 7 cylindrischen Röhren und 1 Reihe zu 6 der gedachten prismatischen Gefässe enthalten. Die kleineren Doppelöfen besitzen auf jeder Seite 2 dieser Abtheilungen, der grosse Ofen dagegen 6. Die oberste Reihe, welche zuerst von der Flamme getroffen wird, beschickt man mit Blende, die zweite und dritte mit Galmei und die unterste Reihe mit Zinkstaub und zinkreichen Abfällen. Die Erzeugung des grossen Doppelofens beträgt in 24 Stunden 5 bis 6 t Zink. Der Zinkverlust beträgt 18 %. Der tägliche (24 St.) Aufgang an Retorten beläuft sich auf 2,5 %. Zur Zeit enthält der grösste Doppelofen 876 Retorten.

Die durch Gas geheizten Oefen der Missouri-Zink Co. in St. Louis[2]) enthalten je 160 Röhren. Sie werden mit gebranntem Kieselzinkerz beschickt, dessen Gewicht im ungebrannten Zustande $4^1/_2$ t beträgt. Das Gewicht der hierzu verwendeten Reductionskohle beträgt 1575 kg, der Heizkohle 8 t. Das Ausbringen an Zink beträgt 70,71 %. Der Aufwand an Heizkohle für 1 t Zink beträgt 4,4 t. Der Aufgang an Retorten ist erheblich geringer als bei den mit directer Feuerung betriebenen Oefen.

---

[1]) Strecker l. c.

[2]) Strecker l. c.

Digitized by Google

2. Die Zink-Destillation in Muffeln oder die schlesische Art der Zinkgewinnung.

Diese Art der Destillation wird, wie bereits oben dargelegt, in mit Muffeln ausgesetzten Flammöfen ausgeführt. Das hierbei erhaltene dampfförmige Zink wird in an die Muffeln angeschlossenen Vorlagen von verschiedener Gestalt verflüssigt.

Die Muffeln

besitzen, wie oben erwähnt, meistens die Gestalt prismatischer, oben überwölbter Kästen, in einigen Fällen stellen sie auch oblonge Kästen mit flacher (nicht gewölbter) Oberseite und abgerundeten Ecken dar. Während die hintere Seite derselben geschlossen ist, bleibt die Vorderseite offen. Während der Destillation wird dieselbe in der unteren Hälfte durch eine Vorsetzplatte aus Thon, in der oberen Hälfte durch das eine Ende der Vorlage, welches mit Hülfe von Thon dicht angeschlossen wird, verschlossen. Das vordere Ende der Vorlage ruht auf einem Steg, welcher seinerseits auf Vorsprüngen an den beiden langen Seiten der Muffel ruht. Ist die Vorlage an ihrem vorderen Ende röhrenförmig, so wird auch wohl eine mit einem kurzen Rohrstutzen zur Aufnahme des einen Endes der Vorlage versehene Platte als Verschluss der oberen Hälfte des vorderen Endes der Muffel angewendet.

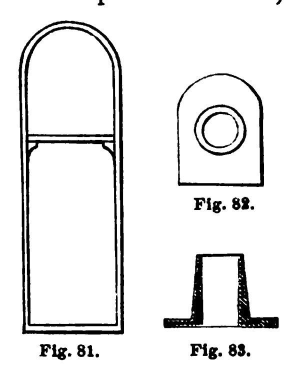


Fig. 81. Fig. 82. Fig. 83.

Das vordere Ende der Muffel und die mit einem kurzen Rohrstutzen versehene obere Platte, die sog. Düte, sind aus den Figuren 81, 82 und 83 ersichtlich.

Wie schon erwähnt, giebt man der Muffel bis 0,65 m Höhe i. L., 15—20 mm Breite i. L. und 70 cm bis 2,15 m Länge i. L. Liegt die Muffel mit ihrem ganzen Boden im Ofen auf, so giebt man ihr bis 2,15 m Länge; liegt sie aber nur mit ihrem vorderen und hinteren Ende auf, so macht man ihre Länge nicht über 1,2 m. Die grossen Muffeln macht man in ihrem hinteren Theile in Boden und Wand stärker als im vorderen Theile. So wächst in Oberschlesien[1]) die Wandstärke vom vorderen bis zum hinteren Theil der Muffel, am Boden von 20 auf 65 mm, an der Kappe von 20 auf 30 mm. Die Wandstärke der kleineren, mit Hülfe von hydraulischem Druck hergestellten Muffeln macht man (Rheinland, Westphalen) durchschnittlich nur 25 mm stark. Nur ausnahmsweise giebt man bei längeren Muffeln (1,7 m Länge) der Sohle derselben zur Erhöhung der Haltbarkeit eine Stärke von 50 mm (Birkengang bei Stolberg).

---

[1]) Georgi, B.- u. H. Ztg. 1877, S. 72.

Digitized by Google

Das Material, aus welchem die Muffeln hergestellt werden, ist ein Gemenge von rohem Thon und Schamott, welcher letztere zum Theil durch gereinigte Muffelscherben ersetzt wird.

Die Zusammensetzung guter Thonsorten ist bereits Seite 98 angegeben worden.

Das Verhältniss, in welchem roher Thon bzw. verschiedene Sorten desselben und gebrannter Thon bzw. gereinigte Muffelscherben gemengt werden, richtet sich nach dem Gehalte der zur Verfügung stehenden Materialien an Kieselsäure und Thonerde. Beispielsweise nimmt man auf der Hütte bei Hamborn 60 Th. gebrannten belg. Thon, 35 Th. ungebrannten belg. Thon und 5 Th. Koks, auf der Hütte Birkengang bei Stolberg $^2/_3$ gebrannten und $^1/_3$ rohen belg. Thon, auf der Hütte Münsterbusch bei Stolberg 60 % Schamott und 40 % rohen Thon nebst Kokspulver, in Freiberg 1 Th. Thon und 2 Th. Schamott, auf der Hütte bei Dortmund 2 Th. Schamott, 1 Th. ungebrannten Thon und $^1/_{10}$ Th. feingemahlene Koks, auf den oberschlesischen Hüttenwerken 55 bis 65 % Schamott bzw. gereinigte Muffelscherben und 35 bis 45 % rohen Thon. Der in Oberschlesien verwendete feuerfeste Thon wird aus Saarau in Niederschlesien, aus Mähren (Briesen bei Lettowitz) und aus Galizien (Szczakowà) bezogen. Auch verwendet man daselbst wohl feuerfesten Schieferthon von Neurode.

Das Zerkleinern, Mengen und Kneten der gedachten Materialien geschieht in der nämlichen Weise, wie es oben bei der Anfertigung der Röhren für die belgischen Oefen dargelegt ist. Die Grösse der zerkleinerten Schamottkörner lässt man 8 bis 10 mm nicht übersteigen.

Die Anfertigung der Muffeln geschieht durch Handarbeit oder mit Hülfe von Maschinen. In Oberschlesien, wo nur grosse Muffeln benutzt werden, fertigt man dieselben durch Handarbeit an; in Belgien, Rheinland und Westphalen dagegen, wo nur kleine Muffeln Verwendung finden, benutzt man Maschinen zur Herstellung derselben.

Mit Hülfe von Handarbeit können die Muffeln sowohl stehend als auch liegend hergestellt werden.

Bei Anwendung stehender Formen besteht der Formkasten gewöhnlich aus drei Aufsätzen, welche durch Haken und Oesen mit einander verbunden werden. Wie bei der Herstellung der Röhren stellt man zuerst den hinteren Theil der Muffel in dem untersten Theil des Formkastens her, setzt dann das zweite Aufsatzstück des Kastens auf und stellt in demselben den mittleren Theil der Muffel her, worauf man das dritte Aufsatzstück folgen lässt, in welchem der vordere Theil der Muffel hergestellt wird. Zum Schluss klebt man die Vorsprünge für den Steg an das vordere Ende der Muffel. Die Verbindung der einzelnen Thonplatten erfolgt in der nämlichen Weise wie bei der Herstellung der Röhren durch Aufkratzen der aneinanderstossenden Theile derselben mit einem kammartig geschnittenen Brettchen.

Digitized by Google

Bei der liegenden Herstellung der Muffeln (Oberschlesien)[1]) wird zuerst der Bodentheil durch Ausschneiden eines Hohlraumes in ein parallelepipedisches Stück Thon von der Grösse des Bodens gebildet und das letztere dann mit dem unteren Theile des Modellkastens umgeben. Dann werden Thonblätter von der Höhe eines Modelltheils eingelegt und aneinander geschweisst, indem man das schräg abgeschnittene Ende des eingelegten Blattes verkratzt, mit Wasser befeuchtet und dann das anzuschweissende Blatt mit dem entsprechend abgeschrägten Ende aufsetzt. Die Blätter werden dann an den Modelltheil angedrückt und mit einem

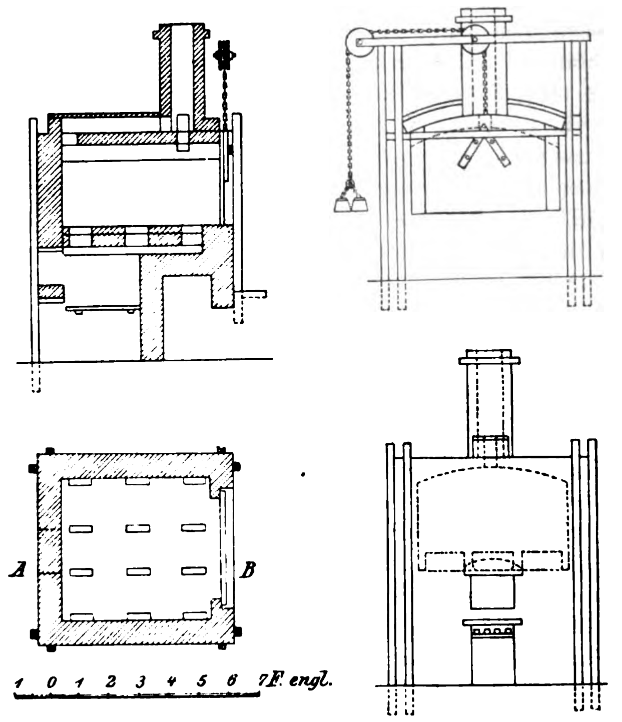


Fig. 84 bis 87.

eisernen Kolben festgestampft. In dieser Weise fährt man bis zur Fertigstellung der Muffel fort. Gewöhnlich wird die Herstellung von 4 bis 5 Muffeln gleichzeitig in Angriff genommen. Hierdurch erzielt man den Vortheil, dass die Muffel nach Beendigung der Arbeit schon fest genug ist, um das Modell von derselben entfernen zu können.

In Belgien, Rheinland und Westphalen (Dortmund) werden die Muffeln mit Hülfe hydraulischer Maschinen in der nämlichen Weise hergestellt wie die Röhren der belgischen Oefen (siehe S. 117).

[1]) Georgi, B.- u. H. Ztg., 1877, S. 72.

Digitized by Google

Die Muffeln werden eine Zeit lang (bis 4 Wochen) aufrecht stehend getrocknet (in Vortrockenkammern bei 30—32° Wärme), dann erwünschten Falles glasirt und schliesslich bis zum Gebrauche (bis 12 Monate lang) in Trockensälen, in welchen eine Temperatur von 35° herrscht, aufbewahrt.

Die Muffeln müssen in rothglühendem Zustande in die Destilliröfen eingesetzt werden. Sie werden daher 12 bis 14 Stunden lang erhitzt und zwar entweder in durch die Abhitze der Destilliröfen erhitzten Räumen oder in besonderen durch Rostfeuerung erhitzten Flammöfen, den sog. Temperöfen.

Die Einrichtung eines Temperofens ist aus den Fig. 84 bis 87 ersichtlich. Ueber dem Roste befindet sich ein mit 12 Oeffnungen versehenes Gewölbe, durch welche die Feuergase in den Glühraum gelangen. Der letztere hat eine mit feuerfesten Steinen ausgemauerte Thüre, welche sich an Gegengewichten über Rollen bewegt.

Auf Paulshütte bei Rosdzin in Oberschlesien werden in einem Temperofen 12 bis 14 Stück Muffeln eingesetzt.

Das Tempern derselben dauert 12 Stunden, wobei 250 kg Steinkohlen verbraucht werden.

Die Muffeln halten 30 bis 40 Tage.

Die Vorlagen

besitzen verschiedenartige Gestalt. Bei den alten schlesischen Oefen stellten sie ein aus mehreren Stücken bestehendes gekrümmtes Thonrohr, welches mit einer Kammer zum Aufsammeln des in ihm condensirten

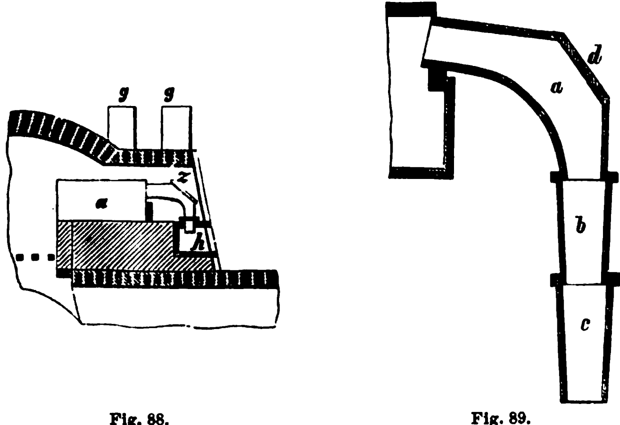


Fig. 88. Fig. 89.

Zinks verbunden ist, dar. Bei den neueren Oefen besitzen sie die Gestalt von cylindrischen Röhren oder von an der unteren Seite ausgebauchten cylindrischen Röhren oder von prismatischen, oben überwölbten Kästen.

Die Einrichtung der Vorlage der alten schlesischen Oefen, welche jetzt nicht mehr angewendet wird, ist aus den Fig. 88 und 89 ersichtlich.

Digitized by Google

h ist die Tropfkammer, in welcher das flüssige Zink erstarrt. a ist der obere, aus Thon hergestellte Theil der Vorlage, welcher auf dem Stege der Muffel aufliegt. Bei d besitzt derselbe eine durch eine Thonplatte verschliessbare Oeffnung, durch welche die Beschickung in die Muffel eingetragen wird. b ist ein aus Gusseisen und c ein aus Eisenblech hergestelltes Rohrstück. Das letztere mündet in die Tropfkammer. Das Zink condensirt sich in dem Knierohr und fliesst durch den senkrechten Theil desselben in die Tropfkammer. Die Anwendung dieser Vorlage macht ein Umschmelzen des erstarrten Zinks behufs Giessens desselben in Formen erforderlich. Sie ist, wie erwähnt, durch andere Vorlagen verdrängt worden.

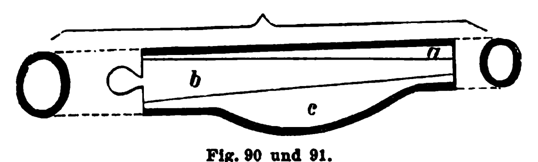


Fig. 90 und 91.

Die Vorlagen von der Gestalt nach unten ausgebauchter Röhren sind aus den Figuren 90 und 91 ersichtlich. In dem Bauche derselben sammelt sich das flüssige Zink an und wird von Zeit zu Zeit aus demselben ausgekratzt. An das vordere Ende der Vorlage wird eine Blechtute angesetzt.

Die als Vorlagen dienenden geneigten cylindrischen Röhren (Fig. 92) sind an ihrem vorderen Ende durch eine Thonplatte oder durch eine mit Thon verschmierte in der Mitte mit einem Loche versehene Eisenplatte verschlossen. In der Mitte der Platte befindet sich ein Loch.

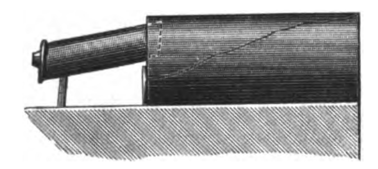


Fig. 92.

Das in der Vorlage angesammelte Zink lässt man nach Lockerung oder Entfernung der Platte in einen vor die Vorlage gehaltenen Löffel aus Eisen laufen. Zu diesem Zwecke entfernt man den Thonwulst, welcher den unteren Theil der Thonplatte an die Vorlage anschliesst, allmälich. Die nämliche Verschlussvorrichtung besitzen die Vorlagen von der Gestalt prismatischer Kästen. Die Gase entweichen durch ein in der Thonplatte angebrachtes Ansatzrohr in eine Vorstecktute.

Im Interesse einer besseren Condensation der Zinkdämpfe, des Auffangens von Zinkstaub und der Vermeidung der Belästigung der Arbeiter durch die den Vorlagen entströmenden Dämpfe und Gase haben die

Digitized by Google

Vorlagen in der neuesten Zeit in Oberschlesien wesentliche Verbesserungen erfahren. Die wichtigsten dieser neueren Vorlagen sind die Kleemann'sche und die Dagner'sche Vorlage.

Die in Figur 93 dargestellte Kleemann'sche Vorlage (D. R. P. 8121, 12821, 28596, Zus.-Patent 7411) v besitzt die Gestalt eines geneigten Cylinders, Parallelepipedons oder eines prismatischen oben überwölbten Kastens von 1 m Länge, an dessen vorderem Theile ein Rohrstutzen a von 0,1 m Höhe angebracht ist. An dem oberen Ende desselben befindet sich ein gusseiserner Rost, über welchem eine Lage von Koks oder Cinder in Glut erhalten wird. Das hintere Ende der Vorlage ruht in der Muffel, das vordere offene Ende derselben wird durch eine mit Thon verschmierte Eisenplatte verschlossen, welche letztere durch Thonwülste möglichst dicht an die Vorlage angedrückt wird. In der Mitte der Eisenplatte befindet sich eine Oeffnung, welche durch einen Thonpfropfen verschlossen werden kann. Die ganze Vorlage liegt innerhalb der Kapelle (Nische) des Ofens.

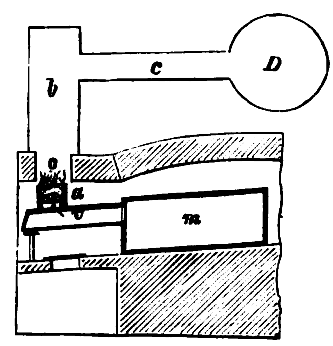


Fig. 93.

Die nicht in der Vorlage niedergeschlagenen metallischen Theile und die hauptsächlich aus Kohlenoxyd bestehenden Gase sind gezwungen, ihren Weg durch den Rost und die glühende Koksschicht zu nehmen. Ein Theil der metallischen Bestandtheile des Rauchs wird in der Koksschicht zurückgehalten, während das Kohlenoxyd in derselben auf die Entzündungstemperatur erhitzt und durch zugeführte Luft verbrannt wird. Eine Reduction des in den Gasen enthaltenen Zinkoxyds findet in der Kokslage nicht statt. Da sich die Brennstoffschicht leicht verstopft, so bedarf sie einer öfteren Lockerung und zeitweiliger Erneuerung. In Folge der Bedeckung des Rostes mit einer glühenden Brennstofflage kann kein Sauerstoff aus der Luft in die Vorlage gelangen. Die verbrannten Gase und die in der Koksschicht nicht zurückgehaltenen metallischen Theile nehmen ihren Weg durch eine Oeffnung im Gewölbe der Nische in einen über den Ofen hinlaufenden Canal oder in ein Sammelrohr, gelangen dann in Vorrichtungen zum Niederschlagen der metallischen Theile und treten schliesslich frei in die Esse. In der vorliegenden Figur treten die verbrannten

Digitized by Google

Gase durch die Oeffnung o und die Canäle b und c in das Sammelrohr D und aus dem letzteren in die Esse. Das Zink wird am unteren Ende der Vorlagen abgestochen.

Diese Vorlagen stehen zur Zeit auf Silesia-Hütte bei Lipine in Oberschlesien in Anwendung. Die Gase und Dämpfe treten durch die Brennstoffschicht auf dem Roste in einen gemeinschaftlichen im Ofen befindlichen Längscanal, gelangen dann in eine unterirdische Flugstaubkammer und schliesslich in die Esse. An der Essenkrone darf sich kein Anflug von Oxyden bilden, weil sonst der Flugstaub nicht vollkommen aufgefangen wird. Die Vorlage besitzt an ihrer Vorderseite ein kleines durch Lehm verschliessbares Spurloch. Tritt aus diesem Spurloch eine Flamme aus, so ist der Durchgang der Dämpfe durch die Brennstoffschicht auf dem Roste durch Ablagern von Metalltheilchen und Oxyden in derselben erschwert und es muss dann das Hinderniss durch Entfernung der gedachten Körper oder durch die Erneuerung des Rostes beseitigt werden.

Diese Vorlage, welche sich auf Silesia-Hütte gut bewährt, ist auf anderen Hüttenwerken in Oberschlesien (Wilhelminenhütte, Paulshütte) der Dagner'schen Vorlage gewichen.

Die Dagner'sche Vorlage (D. R. P. No. 8958) dient zur Verdichtung der Zinkdämpfe von je zwei nebeneinanderliegenden Muffeln und besteht aus mehreren neben- bzw. übereinanderliegenden geneigten Kästen, in welchen die metallischen Bestandtheile der Dämpfe zum grössten Theile niedergeschlagen werden.

Die Einrichtung dieser Vorlage ist aus den Figuren 94 bis 99 ersichtlich.

a a sind zwei Vorlagen von 1 m Länge für zwei nebeneinanderliegende Muffeln m. Durch seitliche Oeffnungen in diesen Vorlagen treten die Gase und die Zinkdämpfe, soweit sie nicht in denselben niedergeschlagen sind, in die zwischen ihnen gelegene Vorlage b, gelangen durch eine Oeffnung im oberen Theile derselben in den prismatischen (0,6 m langen) Kasten c, durchziehen denselben der Länge nach und steigen dann in den prismatischen (0,6 m langen) Kasten d, aus welchem sie, nachdem sie ihn gleichfalls der Länge nach durchzogen haben, durch eine mit einem kurzen Ansatzstück versehene Oeffnung in den Canal K austreten. Bei ihrem Austritt aus dem obersten Kasten werden die Gase durch zugeführte Luft verbrannt, so dass in den Canal K die Verbrennungsproducte derselben und die etwa nicht verbrannten Zinkdämpfe treten.

Die vorderen Enden der Vorlagen werden durch Platten aus Eisenblech, welche an beiden Seiten mit Thon verschmiert werden, geschlossen. Dieselben werden durch Thon dicht an die Vorlagen angeschlossen. In der Mitte jeder Platte befindet sich ein kleines rundes durch einen Thonpfropfen verschliessbares Loch.

Durch dieses Loch führt man eiserne Stangen in die einzelnen Theile der Vorlagen ein, um Versetzungen derselben durch Zinkoxyd zu heben.

Digitized by Google

Die einzelnen Nischen sind vorne durch Platten aus Eisenblech geschlossen.

Das Zink sammelt sich in den unteren Vorlagen im flüssigen Zustande an. In den oberen Vorlagen schlagen sich Zinkoxyd und Zinkstaub nieder. Das Zink wird am vorderen Ende der Vorlagen abgelassen. Aus den anderen Vorlagen werden der Zinkstaub und das Zinkoxyd nach Entfernung der Verschlussplatten ausgeräumt. Auf dem langen Wege, welchen die Gase durch die Vorlagen bzw. Kästen zu machen haben, schlägt sich der grösste Theil der metallischen Bestandtheile derselben nieder. Der Rest derselben mit Einschluss des an der Austrittsöffnung durch Verbrennen der Zinkdämpfe gebildeten Zinkoxyds kommt in den an die Vorlage angeschlossenen Flugstaubcanälen oder in sonstigen

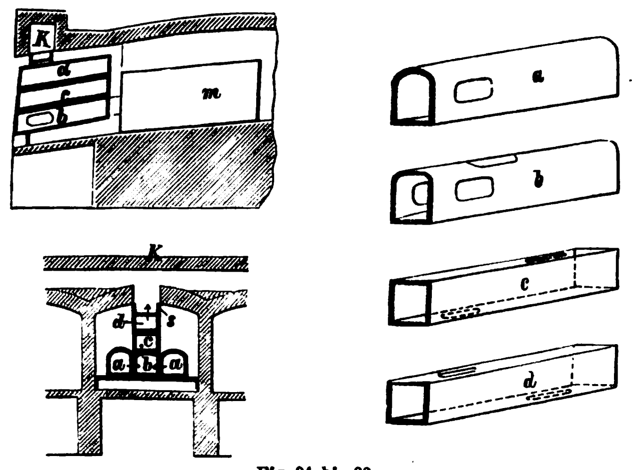


Fig. 94 bis 99.

Condensationsvorrichtungen zum Absatz. Die Abtheilung b der Vorlage ist 15 cm breit und 20 cm hoch, die Abtheilung c ist 12 cm breit und 10 cm hoch; die Abtheilung d ist 10 cm breit und 10 cm hoch. Die verbrannten Gase und Dämpfe gelangen mit den noch in ihnen enthaltenen metallischen Bestandtheilen in Sammelcanäle, Flugstaubkammern und Flugstaubthürme und schliesslich in eine gut ziehende Esse. Auf Pauls- und Wilhelminenhütte bei Schoppinitz treten die Gase durch horizontalliegende Düsen aus. Die Nische (Kapelle) ist hier vorne durch eine Verblendwand abgeschlossen, in deren unterem Theile sich eine kleine Oeffnung befindet. Durch die letztere tritt die für die Verbrennung der Gase erforderliche Luft in die Nische und giebt der Flamme die Richtung nach den Sammelcanälen. Aus diesen Canälen werden sie in ein System von Condensationskammern geleitet. Diese Kammern (deren 7 vorhanden sind und welche eine Gesammtlänge von 110 m besitzen) sind mit verticalen Mauerzungen versehen, wodurch der Weg des

Digitized by Google

Gasstroms verlängert und die demselben gebotene Oberfläche vermehrt wird. In der letzten Kammer werden durch eine Wasserbrause die letzten im Gasstrome enthaltenen festen Theilchen niedergeschlagen, worauf die Gase in eine Esse ziehen. Das aus der letzten Kammer austretende Wasser gelangt auf Koksfilter, in welchen die festen Theile zurückgehalten werden und fliesst aus dem letzten Filter klar ab. Diese Einrichtung hat sich gut bewährt.

Die Zusammensetzung des bei Anwendung der Dagner'schen Vorlage in den Condensationskammern von Wilhelminenhütte aufgefangenen Zinkstaubs ist die nachstehende:

ZnO	88,20 %
CdO	1,46 -
PbO	4,44 -
SO_3	4,12 -
Mn_3O_4	0,05 -
Rückstand und Fe_2O_3	1,50 -

Die Vorlagen werden aus gewöhnlichem Töpferthon unter Zuschlag gewisser Mengen Schamott bzw. von gereinigten Muffelscherben, auch wohl unter Zuschlag von Zinkasche (Destillationsrückständen) oder von Koksklära hergestellt. Die Anfertigung derselben geschieht durch Handarbeit, indem man die betreffenden Thonblätter, welche die Länge der Vorlagen besitzen, um Holzkerne von der Gestalt der Vorlagen legt und festdrückt. Sobald die Masse einen hinreichenden Grad der Consistenz erlangt hat, wird der Kern herausgezogen.

Bei Herstellung der mit einem Bauche versehenen Vorlagen, wie sie Fig. 90 darstellt, wird ein aus drei Theilen a, b und c bestehender Kern benutzt, dessen mittlerer keilförmiger Theil b mit einer Handhabe versehen ist und herausgezogen werden kann. Die Thonplatte wird um den Kern herumgelegt und mit der Hand an denselben festgeschlagen. Sobald die Thonmasse die nöthige Festigkeit erlangt hat, zieht man den keilförmigen Theil des Kernes heraus. In Folge dessen fällt der Theil a herab und wird gleichfalls ausgezogen, worauf schliesslich der Theil c des Kernes aus der Vorlage herausgenommen wird.

Die Vorlagen werden entweder (auf der Kappe des Destillationsofens) scharf getrocknet und ungebrannt verwendet oder nach vorgängiger Trocknung entweder durch die Abhitze der Destilliröfen in den Temperräumen der letzteren oder in besonderen Temperöfen gebrannt.

Die Vorlagen halten 2 bis 3 Wochen.

Zum Schutze der Arbeiter gegen die Gase und Dämpfe, welche während des Ausräumens und Beschickens der Muffeln entweichen, sowie auch gegen die während der Destillation aus den Spurlöchern und undichten Stellen der Vorlagen austretenden zinkischen Dämpfe hat sich die auf der Hohenlohehütte bei Kattowitz eingeführte Vorrichtung von Stempelmann gut bewährt. Dieselbe steht daselbst gleichzeitig mit der Dagner'-

Digitized by Google

schen Vorlage in Gebrauch. Die Einrichtung derselben ist aus den Figuren 100, 101 und 102 ersichtlich[1]). Ueber der obersten Vorlage ist an den Ankern des Ofens ein Blech a b so angebracht, dass ein durch die eigentliche Ofenwand c d, je zwei Ankerschienen s, das gedachte Blech und die Hervorragung des Ofengewölbes begrenzter Canal entsteht. An dem seitlichen oberen Ende i besitzt derselbe eine Oeffnung, durch welche die in ihm aufsteigenden Gase und Dämpfe in den Flugstaubcanal K treten

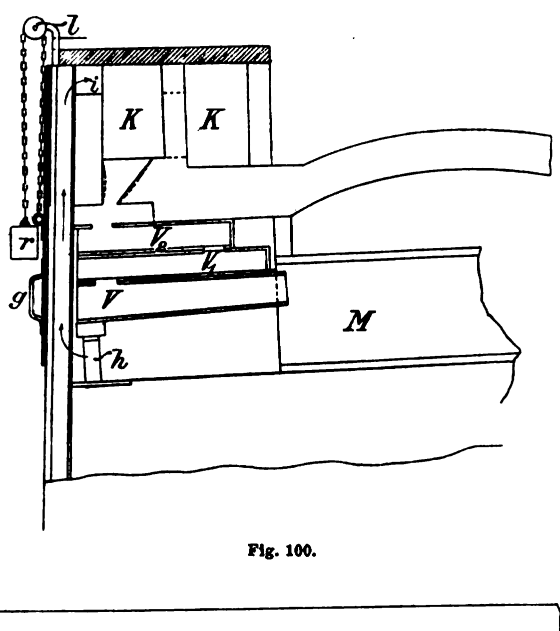


Fig. 100.

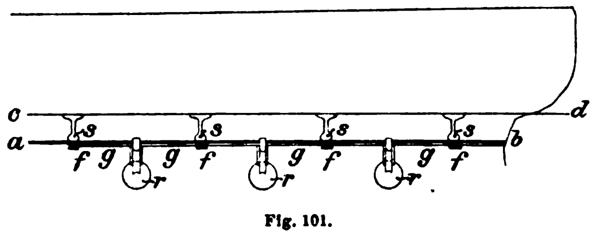


Fig. 101.

können. Dieser Canal kann durch Herablassen eines mit einer Handhabe g versehenen, an einer Kette mit Gegengewicht aufgehängten verschiebbaren Bleches nach unten verlängert werden. Zur Führung des letzteren sind auf das Blech a b eiserne Schuhe f aufgenietet. Soll die Muffel geräumt werden, so wird das verschiebbare Blech so weit herabgelassen, dass die aus der ersteren austretenden Gase und Dämpfe durch die Abzugsöffnung h in den verlängerten Canal treten und durch die Oeffnung i in den Flug-

---

[1]) Saeger, Hygiene der Hüttenarbeiter. Jena 1895.

Digitized by Google

staubcanal K gelangen. Soll die Muffel besetzt werden, so muss das Blech so hoch gezogen werden, dass die Vorlage V, durch welche hindurch das Besetzen geschieht, an ihrem vorderen Ende frei ist. Die Gase und Dämpfe treten dann gleichfalls in den gedachten Canal und gelangen durch die Oeffnung i in den Flugstaubcanal.

Wo die Vorlagen von Kleemann und Dagner nicht in Anwendung stehen, werden zur Zurückhaltung der metallischen Theile des Rauchs und vielfach auch zur Unschädlichmachung des aus den Vorlagen entweichenden Kohlenoxydgases an den vorderen Enden der Vorlagen Ballons oder Allongen aus Blech befestigt, in welchen sich die metallischen Theile der Dämpfe, ein Gemenge von Zinkstaub und Zinkoxyd, die sogen. Poussière ansammelt. Im Falle der Unschädlichmachung des Kohlenoxyd-

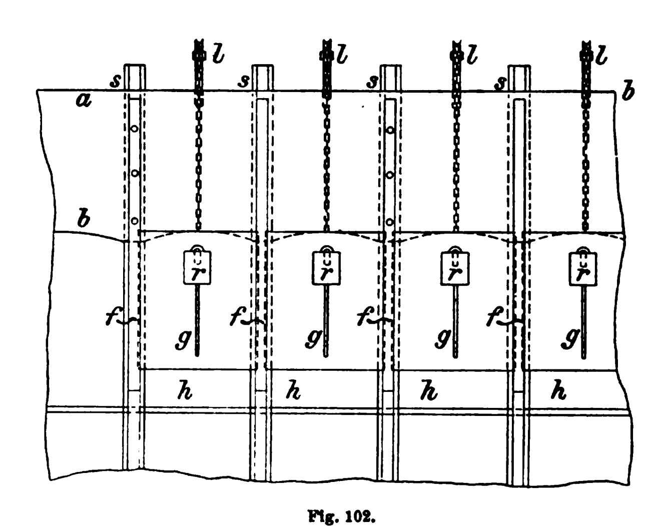


Fig. 102.

gases stehen sie mit Abzugscanälen in Verbindung; andernfalls zieht dieses Gas durch die Spurlöcher am vorderen Ende derselben ab. Die Ballons oder Allongen stehen gegenwärtig noch allgemein bei den belgischen Oefen sowie bei vielen belgisch-schlesischen Oefen in Anwendung. Die wichtigsten dieser in Oberschlesien früher angewendeten und theils auch gegenwärtig noch in Anwendung stehenden Vorrichtungen sind der zweicylindrige Ballon von Recha, der Ballon von Bugdoll, die stehende Allonge mit Condensationskasten, die Vorrichtung von Palm, von Hawel, von Mielchen und von Steger.

Der Ballon von Recha ist aus Figur 103 ersichtlich. Derselbe besteht aus zwei mit einander verbundenen Blechcylindern A und B. Das Spurloch des Ballons A wird durch eine selbstthätige Klappe z verschlossen. Der Ballon B besitzt einen Reinigungs- und Explosionsdeckel y. Die nicht verdichteten Gase ziehen aus dem letzteren durch das Rohr x

Digitized by Google

ab. Dieselben lassen sich mit Hülfe eines an der Vorderseite des Ofens angebrachten Schirms in die Ofenesse oder über das Dach des Ofens ableiten (D. R. P. 12 768).

Der Ballon von Bugdoll (D. R. P. No. 11 545) ist aus der Figur 104 ersichtlich. Derselbe stellt einen an der Vorderseite geschlossenen Cylinder dar.

Durch eine in derselben angebrachte Klappe b können die in der Allonge niedergeschlagenen Staubtheile entfernt werden. Die Gase und

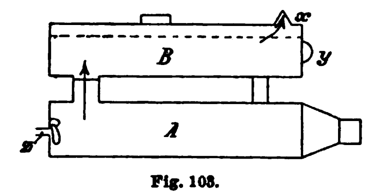


Fig. 103.

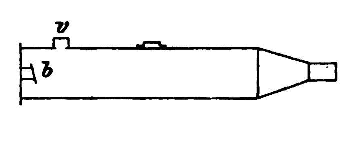


Fig. 104.

Dämpfe ziehen durch den Stutzen v ab. Der letztere ist durch ein Gasfilter aus feiner Baumwolle verschlossen, in welchem die festen Theile der Gase und Dämpfe zurückgehalten werden.

Die stehende Allonge mit Condensationskasten ist aus der Figur 105 ersichtlich. b ist die stehende Allonge, welche einerseits durch das Rohr t mit der Vorlage v, andrerseits durch das Rohr s mit dem Condensationskasten k verbunden ist. Aus dem letzteren ziehen die nicht condensirten Gase und Dämpfe durch das Rohr l in das Innere des

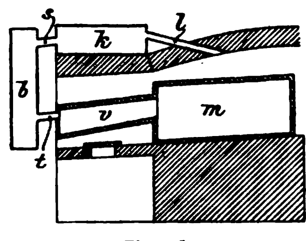


Fig. 105.

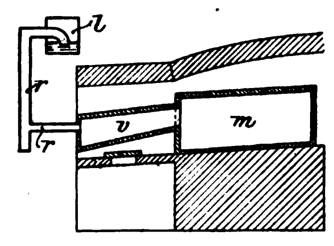


Fig. 106.

Destillirofens, wo sie verbrennen. Durch zwei mit Schiebern versehene Oeffnungen kann die Allonge b entleert werden.

Die Vorrichtung von Palm (D. R. P. No. 9672) erhellt aus der Figur 106. Die aus der Vorlage v entweichenden Gase und Dämpfe treten durch die Röhrenleitung r r in den zum Theil mit Wasser gefüllten Sammelkasten l und strömen gegen das Wasser aus. Aus diesem Kasten gelangen sie noch in mehrere Waschkästen und treten dann in die Feuerung des Destillirofens.

Bei der Vorrichtung von Hawel, Figur 107 (D. R. P. 57 385 und 61 740) ist über je zwei Vorlagen eine Kammer k und über der letzteren der Gasabzugscanal n angebracht. Der Ballon ist sowohl mit der Kammer

Digitized by Google

als auch mit dem Abzugscanal durch Rohrstutzen verbunden. Die Dämpfe gelangen zuerst in die Kammer, dann in den Ballon und schliesslich in den Abzugscanal.

Der grösste Theil des aus der Vorlage entweichenden Zinks condensirt sich in der Kammer k und fliesst auf dem geneigten Boden derselben

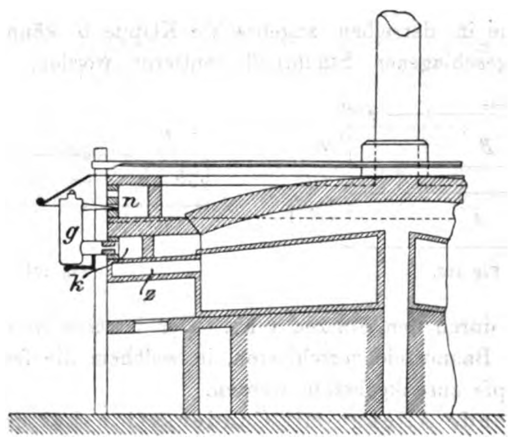


Fig. 107.

in die Vorlage z zurück. Durch eine von Hawel später zwischen Vorlage und Kammer angebrachte Düse soll die Condensation der Zinkdämpfe verbessert werden.

Der Ballon von Mielchen (D. R. P. 18 635), welcher auf Hugo-Hütte in Oberschlesien in Anwendung steht, ist aus den Figuren 108, 109 und 110 ersichtlich[1]). Aus 2 Vorlagen d (Fig. 110) treten die Gase und Dämpfe durch 2 Blechrohre c in den mit Reinigungsdeckeln f versehenen Blechcylinder e und gelangen durch die gelochten Bleche g in den Stutzen h, auf welchem sich der eigentliche Ballon befindet. Derselbe besteht aus einem inneren Blechcylinder k, welcher auf dem gelochten Blechteller i steht und an seinem oberen Ende gleichfalls durchlocht ist und dem über ihn geschobenen Blechcylinder l, welcher mit 9 dicht an den äusseren Ballon anschliessenden spiralförmigen Blechringen umgeben ist. Die Gase und Dämpfe treten durch den durchlochten Deckel des inneren Cylinders in den ringförmigen Raum zwischen dem inneren und äusseren Cylinder, gelangen am unteren Ende desselben in den Raum zwischen dem inneren Cylinder und dem Ballon und durchziehen denselben in der Richtung der Pfeile spiralförmig, um schliesslich durch die Oeffnungen W im Deckel des mit Handgriffen z versehenen Ballons auszutreten. Auf dem langen Wege um den äusseren Cylinder kommen die metallischen Bestandtheile des Rauchs nahezu vollständig zum Absatz.

[1]) Saeger, Hygiene der Hüttenarbeiter. Jena 1895.

Digitized by Google

Der Ballon von Steger, welcher auf der Lazyhütte bei Beuthen in Anwendung steht, ist aus der Figur 111 ersichtlich. Aus der Vorlage treten die Gase und Dämpfe zuerst in den unteren Ballon U, durchziehen dann die den eigentlichen Ballon bildenden Blechrohre a_1, a_2 und a_3 und treten am oberen Ende des letzteren durch das Rohr d in einen Abzugscanal, in welchem sie verbrannt und nach aussen abgeleitet werden können. In dem Rohr a_3 sind Blechscheiben s angebracht, durch welche die Gase gezwungen werden, am Rande des Rohrs aufzusteigen. Durch die zickzackförmige Anordnung der Rohre werden die Gase gezwungen einen langen

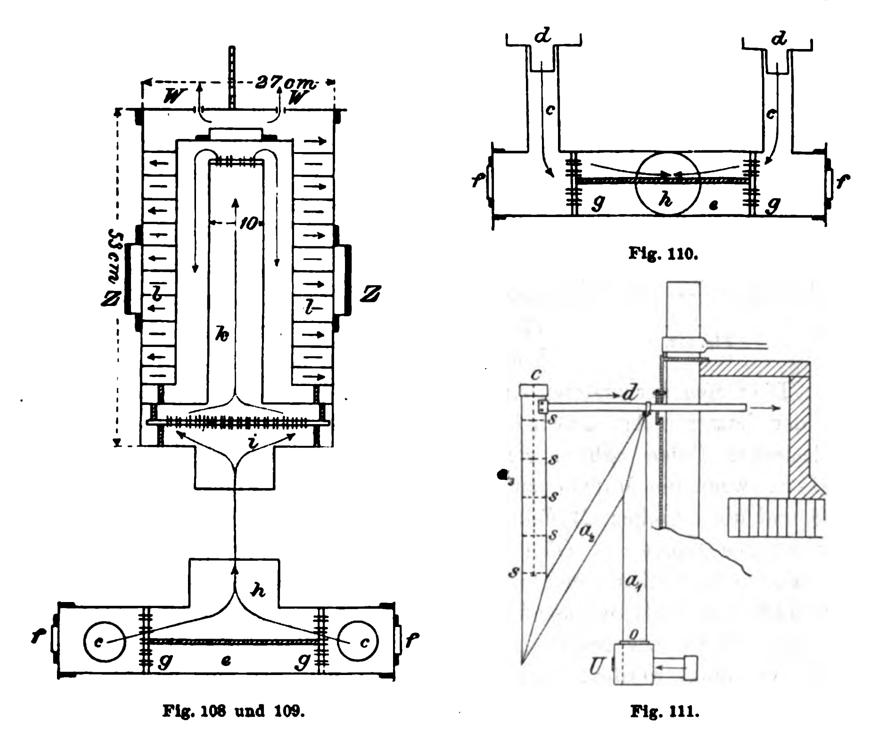


Fig. 108 und 109.

Fig. 110.

Fig. 111.

Weg zu machen und erleiden gleichzeitig eine wiederholte Aenderung ihrer Richtung. Dabei ist dem Gasstrome eine ausgedehnte Flächenberührung geboten, wozu sich noch in Folge des Materials der Röhren (dünnes Blech) eine starke Abkühlung desselben gesellt. Die Abkühlung wird dadurch vergrössert, dass der Gasstrom durch die Blechringe s an die Wandungen des Rohrs a_3 gedrückt wird. In Folge dieser Einrichtungen ist der Gasstrom so kühl, dass derselbe im Ballon weit unter seiner Entzündungstemperatur bleibt und so Explosionen selbst beim Eindringen von Luft in denselben ausgeschlossen bleiben.

Die Ausbeute an Zinkstaub im Ballon soll eine sehr hohe sein und die anderer Ballons erheblich übertreffen.

Digitized by Google

Die Art und Weise, wie der Ballon bei belgisch-schlesischen Oefen mit mehreren übereinanderliegenden Reihen von Muffeln angebracht wird, ist aus der Figur 112 ersichtlich. Die aus dem Ballon austretenden Gase gelangen durch die Oeffnungen i in die Vorrichtung A, welche sie nach aussen führt. Sie werden bei ihrem Austritt aus den Oeffnungen i angezündet und verbrannt.

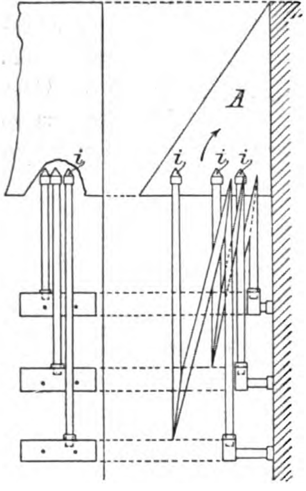


Fig. 112.

Auch bei belgischen Oefen lässt sich dieser Ballon ohne Schwierigkeit anbringen.

Die Destilliröfen.

Man unterscheidet Oefen mit Rostfeuerung, bei welchen die Flamme aufsteigt, die Muffeln seitlich umspült und dann theils durch Oeffnungen im Gewölbe des Ofens, theils durch seitliche Oeffnungen entweicht, und Oefen mit Rost- oder Gasfeuerung, bei welchen die Flamme bis zum Gewölbe aufsteigt und dann die umgekehrte Richtung annimmt, um, nachdem sie die Muffeln von oben umspült hat, unter die Sohle des Ofens zu ziehen.

Die Oefen der ersteren Art nennt man „alte schlesische Oefen“, die der letzteren Art „belgisch-schlesische Oefen“. Die belgisch-schlesischen Oefen nähern sich in ihrer Einrichtung den belgischen Oefen, wenn die Muffeln zu mehreren Reihen übereinander angeordnet sind und die einzelnen Muffeln, wie die Retorten der belgischen Oefen, nur mit den Enden im Ofen aufliegen (Belgien, Rheinland, Westphalen). Die alten schlesischen Oefen wurden früher in Oberschlesien allgemein angewendet, wobei als Brennstoff die dortige kurzflammige Steinkohle diente. Dieselben sind aber gegenwärtig wohl überall durch die belgisch-schlesischen Oefen verdrängt worden. Die letzteren, welche für langflammige Steinkohlen, für Halbgasfeuerung und für Gasfeuerung geeignet sind, nutzen die Wärme bei Weitem vollkommener aus als die alten schlesischen Oefen, welche eigentlich nur noch historischen Werth besitzen.

Die alten schlesischen Oefen

sind Gefässöfen mit gestrecktem Erhitzungsraum. Sie besitzen in der Längsaxe einen tief liegenden Rost, an dessen beiden langen Seiten (bzw. in der Verlängerung derselben) die Muffeln auf Bänken aufruhen. Die von dem Roste aufsteigende Flamme umspült die Muffeln seitlich und zieht dann theils durch seitliche Oeffnungen in den kurzen Seiten der Oefen in Räume zum Calciniren des Galmeis, zum Tempern der Muffeln und zum Umschmelzen des Zinks theils durch eine Reihe von Füchsen im Deckgewölbe des Ofens in Essencanäle oder direct in niedrige Essen.

Digitized by Google

Die Einrichtung eines derartigen Ofens ist aus den Figuren 113, 114 und 115 ersichtlich. b ist der Planrost. Derselbe ist 1,66 m lang und liegt 78 cm unter der Ofensohle. Er wird durch ein in der Fig. 113 sichtbares Schürloch mit Steinkohle beschickt. An den beiden langen Seiten desselben (bzw. in der Verlängerung derselben) stehen auf Bänken je 10 Muffeln a a. Die Decke (Kappe) des Ofens ist aus feuerfester Masse (Thon) oder aus feuerfesten Steinen hergestellt. Je zwei Muffeln münden mit ihrer Vorderseite in (0,73 m hohe und 0,65 m weite) weite Nischen, die sog. Vorkapellen oder Kapellen, welche durch (1,33 m lange und 0,1 m

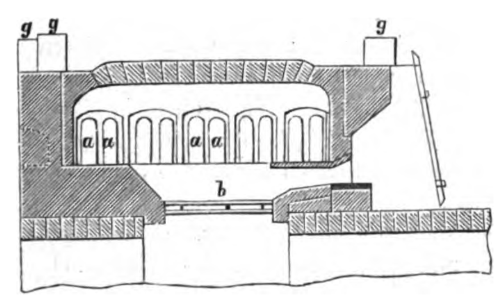


Fig. 113.

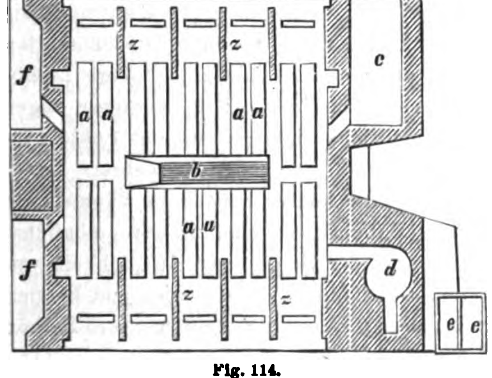


Fig. 114.

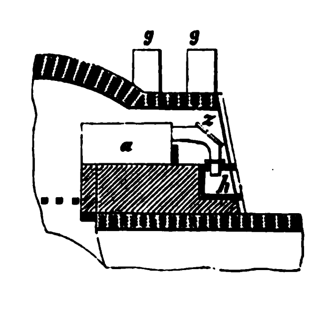


Fig. 115.

dicke) gemauerte Scheidewände Z von einander getrennt sind. In diesen Kapellen liegen die Vorlagen der Muffeln.

Je zwei dieser Oefen, welche je 20 Muffeln enthalten, sind zusammengebaut. Die Flamme zieht, nachdem sie die Muffeln seitlich umspült hat, durch seitliche Oeffnungen in den kurzen Wänden der Oefen theils in Räume zum Calciniren des Galmeis, theils in die Räume zum Tempern der Muffeln und zum Umschmelzen des Zinks und dann aus diesen Räumen in niedrige Essen. f f sind die zwischen je zwei aneinander gebauten Oefen befindlichen Räume zum Calciniren des Galmeis; e ist der Raum zum Tempern der Muffeln und d der Raum zum Umschmelzen des Zinks. h ist die mit der Vorlage (Tropfröhre) verbundene Tropfkammer, in welcher sich

Digitized by Google

das Tropfzink in erstarrtem Zustande ansammelt. Die Vorderseite der Tropfkammer ist während des Betriebes durch eine Thüre verschlossen. g g sind die Essen. Die Sohle der Muffeln liegt bei diesen Oefen auf Bänken und wird daher nicht von der Flamme getroffen bzw. geheizt.

In England hat man derartige Oefen bei Anwendung fetter Steinkohlen angewendet. Dieselben besitzen im Gewölbe über dem vorderen Theile der Muffeln zwei Reihen von Füchsen, durch welche die Feuergase in horizontale Essencänäle treten. Eine Heizung von Temperräumen und Galmei-Calcinationsheerden findet hier nicht statt. Die Zahl der Muffeln in einem Ofen beträgt 24.

Bei der geringen Ausnutzung der Wärme in diesen Oefen gebrauchte man in Oberschlesien zur Herstellung von 1 Th. Zink aus verhältnissmässig armen Erzen 17 bis 20 G.-Th. Kohle, in England bei reicheren Erzen und besseren Kohlen $11\frac{1}{2}$ G.-Th. Kohle. Der Zinkverlust stieg in Oberschlesien bei ärmeren Erzen bis auf 30%, in England bei reicheren Erzen bis auf 18%.

Diese Oefen sind, wie erwähnt, durch die belgisch-schlesischen Oefen verdrängt worden und werden heut zu Tage nicht mehr gebaut.

Die belgisch-schlesischen Oefen

sind aus den alten schlesischen Oefen hervorgegangen, indem man die Flamme nicht seitlich oder durch das Gewölbe aus dem Ofen austreten liess, sondern dieselbe zuerst bis an das Gewölbe führte und dann herabfallen und unter die Sohle des Ofens treten liess. Die Feuergase zogen von hier entweder durch einen gemeinschaftlichen unter der Sohle hinlaufenden Canal in eine gemeinschaftliche Esse oder in mehrere Essen oder sie wurden vor dem Eintritt in die letzteren noch in Räume zum Calciniren des Galmeis geleitet. Die Muffeln liess man im Ofen möglichst wenig aufliegen, so dass sie auch unter der Sohle nach Möglichkeit von der Flamme umspült werden konnten. In Rheinland, Westphalen und Belgien machte man die Muffeln verhältnissmässig klein und legte mehrere Reihen derselben übereinander.

Durch die gedachten Einrichtungen hat man eine bessere Ausnutzung der Wärme (6 bis 8 Th. Kohle auf 1 Th. Zink), eine gleichmässige Temperatur im Ofen und damit eine grössere Haltbarkeit der Retorten und ein höheres Ausbringen an Zink sowie eine Vermehrung der Muffelzahl und damit eine grössere Leistungsfähigkeit der Oefen erreicht. Auch wurde dadurch das Eintreten von Rauch in die Hütte sowie die Belästigung der Umgebung der Hütten durch Rauch vermieden.

Die gedachte Art der Flammenführung wurde zuerst auf den Werken der belgischen Gesellschaft Vieille Montagne in Belgien und Westphalen bei Anwendung von Planrosten und fetten (langflammigen) Steinkohlen eingeführt. (Aus diesem Grunde werden die betreffenden Oefen „belgisch-schlesische Oefen" genannt.)

Digitized by Google

Mit den oberschlesischen kurzflammigen Steinkohlen liess sie sich bei Anwendung von Planrosten nur dann ausführen, wenn die Brennstoffschicht hoch lag, in ihrem unteren Theile eine Schlackenlage (Schlackenrost) bildete und wenn ein Windstrom unter den Rost (Unterwind) oder im Niveau der obersten Brennstoffschicht über den Rost geleitet wurde.

Ein weiterer Fortschritt wurde durch Einführung der Gasfeuerung gemacht, welche die Leistungsfähigkeit der Oefen wesentlich erhöhte und die Rostfeuerung fast ganz verdrängt hat.

Für die belgisch-schlesischen Oefen wird man daher gegenwärtig grundsätzlich Gasfeuerung anwenden.

Nach dem gegenwärtigen Stande der Entwicklung der belgisch-schlesischen Oefen kann man Oefen mit grossen in einer Etage liegenden Muffeln (Oberschlesien) und Oefen mit kleinen in mehreren Etagen übereinanderliegenden Muffeln (Rheinland, Westphalen, Belgien) unterscheiden.

Die Zahl der Muffeln beträgt bei den Oefen der ersteren Art, welche nur in Oberschlesien in Anwendung stehen, 32 bis 72. Es sind daselbst gewöhnlich 2 Oefen zu einem Block zusammengebaut.

Bei den Oefen der zweiten Art, in welchen mehrere Reihen (gewöhnlich 3) kleiner Muffeln übereinanderliegen, ist die Zahl der letzteren erheblich grösser und geht bis 120. Auch hier sind gewöhnlich 2 Oefen zu einem Massiv verbunden. So befinden sich auf der Hütte Münsterbusch bei Stolberg 120 Muffeln in jeder Hälfte eines Massivs, also 240 in einem Massiv, auf Birkengang bei Stolberg und auf der Hütte bei Bergisch-Gladbach 216 Muffeln in einem Massiv.

Man unterscheidet die gedachten Klassen von Oefen am besten in solche mit Rostfeuerung und in solche mit Gas- (bzw. Halbgas-)feuerung. Die Oefen mit Gasfeuerung unterscheidet man in Oefen ohne Wärmespeicher und in solche mit Wärmespeichern.

Belgisch-schlesische Oefen mit Rostfeuerung.

Die Oefen dieser Art wurden vor der Einführung der Gasfeuerung häufig angewendet, sind aber zur Zeit auf vielen Werken durch die mit Gas gefeuerten Oefen verdrängt worden. Bei mageren Kohlen liegen die Muffeln in einer Etage; bei langflammigen Kohlen werden mehrere (2) Etagen angewendet.

Die Einrichtung eines derartigen Ofens mit einer Etage, wie er zu Valentin-Cocq in Belgien in Anwendung stand, ist aus den Figuren 116 bis 120 ersichtlich.

e sind die in der Zahl von je 16 zu beiden Seiten des Rostes angeordneten Muffeln. Je zwei dieser Oefen sind mit den betreffenden kurzen Seiten aneinandergebaut. Die von dem Roste emporsteigende Flamme zieht zuerst bis zum Gewölbe und fällt dann, die Muffeln von oben um-

Digitized by Google

spülend, durch eine Reihe von Füchsen in die Sohlencanäle K, welche die Feuergase in die Esse führen. Bei den älteren Oefen befinden sich zwischen je zwei derselben Galmei-Calcinirräume Z oder falls man, wie bei den alten schlesischen Oefen, Tropfzink herstellt, auch Räume zum Umschmelzen des Zinks a. In beiden Fällen wird ein Theil der Feuer-

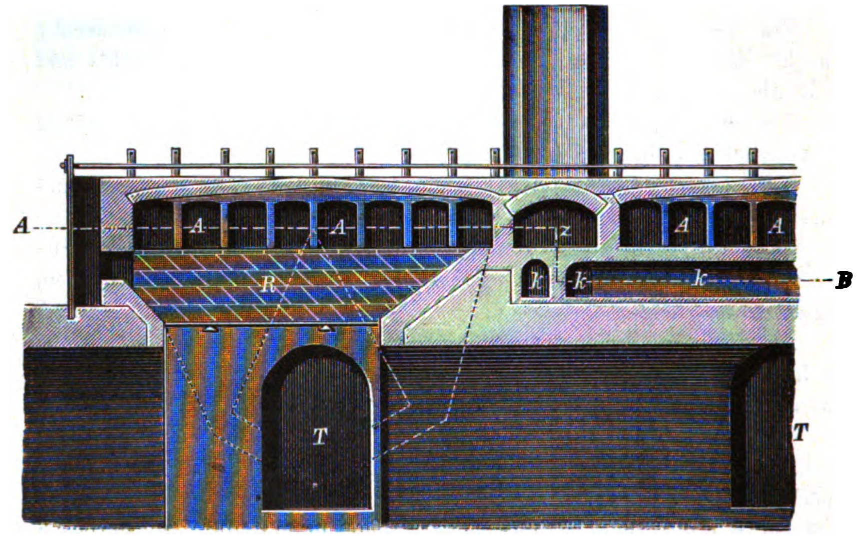


Fig. 116.

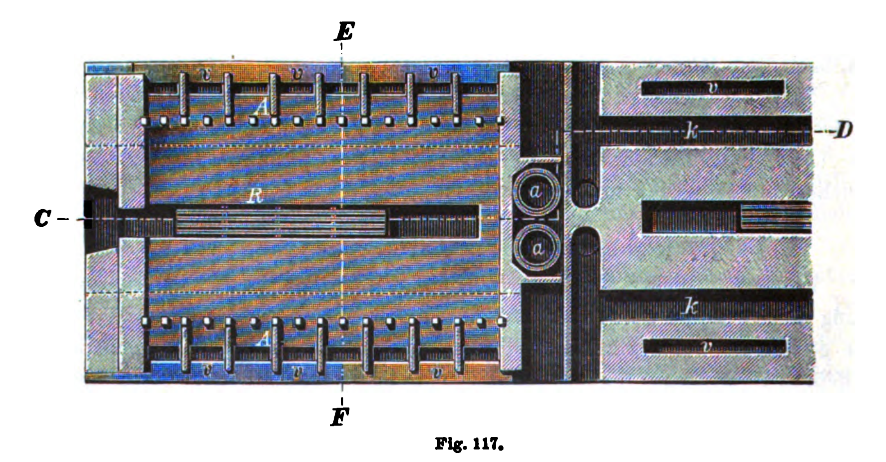


Fig. 117.

gase vor dem Eintritt in die Esse durch diese Räume geleitet. v sind senkrechte Canäle, durch welche die in den Muffeln verbliebenen Destillationsrückstände in horizontale gewölbte Canäle T gestürzt werden. Die letzteren münden in ein der Längsaxe des Ofens parallel laufendes Gewölbe w. u sind die oben beschriebenen ausgebauchten Vorlagen zum

Digitized by Google

Auffangen des Zinks, q die an dieselben angesetzten Blechtüten zum Auffangen des Zinkstaubs. Die Vorlagen liegen in den bereits beim alten schlesischen Ofen betrachteten Nischen oder Kapellen. t sind die Stege der Muffeln, auf welchen das hintere Ende der Vorlage ruht. Das vordere Ende derselben ruht in Eisenrahmen. Die letzteren schliessen die Nischen nach vorne ab. Im oberen Theile werden sie zugesetzt, im unteren Theile durch eine Vorsatzthüre geschlossen.

An die Stelle der ausgebauchten Vorlagen, aus welchen das Zink

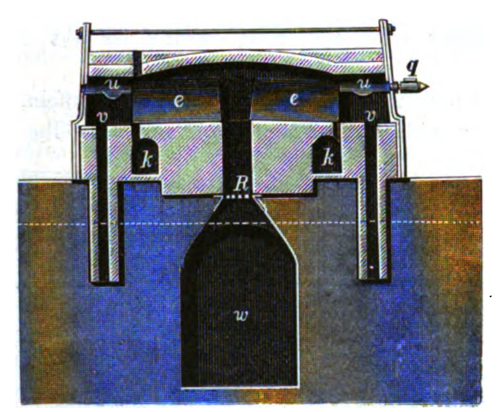


Fig. 118.

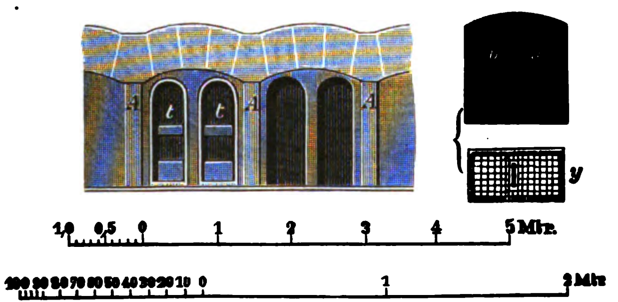


Fig. 119 und 120.

ausgekratzt wird, hat man vielfach die oben beschriebenen Vorlagen, aus welchen das Zink abgestochen wird, gesetzt.

In Oberschlesien liegen die Muffeln gleichfalls in einer Etage. Bei den kleinstückigen kurzflammigen Kohlen, welche dort den Brennstoff bilden, war es erforderlich, bei Planrosten mit Schlackenrost und Unterwind zu arbeiten oder in manchen Fällen Oberwind im Niveau der obersten Brennstoffschicht zuzuführen.

Bei Oefen der gedachten Art beträgt die Zahl der Muffeln 24 bis 28.

Der Schlackenrost wird 25 cm hoch gehalten. Der Unterwind wurde durch Ventilatoren oder Injectoren geliefert. Derselbe trat durch eine sich

Digitized by Google

unter dem Ofen hinziehende Längsrösche in den geschlossenen Aschenfall der Planrostfeuerung. Der Oberwind trat, im Mauerwerke des Ofens vorgewärmt, durch Canäle in den Muffelbänken in einer Reihe von Zweigen über den Rost. Die Oefen dieser Art sind zur Zeit wohl auf den meisten Hütten in Oberschlesien durch die Oefen mit Gasfeuerung verdrängt.

Oefen mit Rostfeuerung und Muffeln in zwei übereinanderliegenden Reihen, welche sich nur bei langflammigen Steinkohlen anwenden lassen, dürften zur Zeit wohl nur noch auf wenigen Werken in Anwendung stehen.

Ein derartiger Ofen mit Rostfeuerung ist aus der Figur 121 ersichtlich.

x sind die oberen Muffeln, y die unteren Muffeln, z die Vorlagen. Von dem Roste r schlägt die Flamme bis zum Gewölbe und tritt, nach-

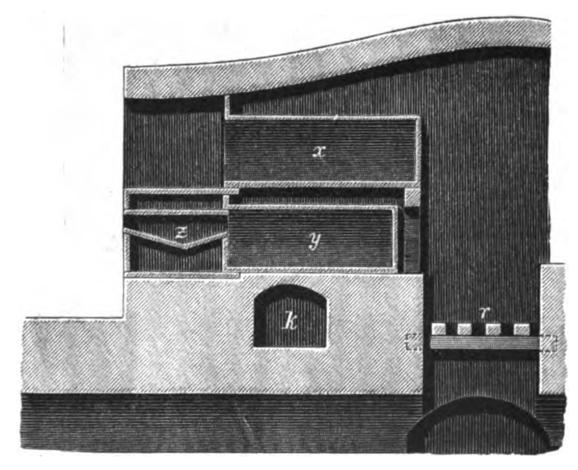


Fig. 121.

dem sie die Muffelreihen umspült hat, durch unter den unteren Muffelabtheilungen befindliche Canäle k in die Esse. Die oberen Muffeln sind um 10 cm länger als die unteren Muffeln (1,54 m lang, 0,23 m breit und 0,44 m hoch). Zwischen den einzelnen Nischen, welche je 0,90 m Tiefe besitzen, befinden sich aus feuerfesten Steinen hergestellte Bänke.

Belgisch-schlesische Oefen mit Gasfeuerung.

Die Oefen mit Gasfeuerung besitzen die Vortheile der belgisch-schlesischen Oefen in erhöhtem Maasse. Sie gestatten die Verwerthung geringwerthiger Brennstoffe und die Erzielung einer hohen Temperatur, die gleichmässige Erhitzung eines grossen Ofenraumes und ein bequemes Schüren der Gaserzeuger. Durch diese Eigenschaften steigt die Leistungsfähigkeit der mit Gas geheizten Oefen in erheblichem Maasse gegenüber den Oefen mit Rostfeuerung. Sie sind daher grundsätzlich anzuwenden.

Digitized by Google

Die abziehenden Feuergase ziehen entweder direct in Essen oder sie geben vorher einen Theil ihrer Wärme zum Calciniren von Galmei und Tempern von Muffeln oder zum Heizen von Wärmespeichern ab. Von Wärmespeichern steht der Siemens'sche Wärmespeicher bzw. die Siemens'sche Feuerung in Anwendung. Die letztere erfordert aber ausser hohen Anlagekosten und einer sorgfältigen Bedienung auch eine sich gleich bleibende und nicht zu schlechte Steinkohle; auch verstopfen sich die Canäle der Regeneratoren leicht durch Zinkoxyd und durch aus dem Theer ausgeschiedenen Kohlenstoff, so dass die Siemens-Feuerung trotz ihrer grossen Vorzüge nicht die von ihr erwartete allgemeine Anwendung beim Zinkhüttenbetrieb gefunden hat.

Gasöfen ohne Wärmespeicher.

Bei den Gasöfen ohne Wärmespeicher wird die zur Verbrennung der Gase erforderliche Luft im Mauerwerk des Ofens oder des Gaserzeugers oder in Canälen, welche von den abziehenden verbrannten Gasen umspült werden, vorgewärmt.

Bei Anwendung grosser Muffeln ordnet man dieselben in einer Etage an, während kleinere Muffeln grundsätzlich in mehreren Etagen angeordnet werden.

Oefen mit einer Etage und grossen Muffeln stehen in Oberschlesien in Anwendung. Die dortigen Oefen fassen bis 72 Muffeln. Das Gas wird in Generatoren mit Treppenrost erzeugt und durch sog. Heizschächte in den Ofen geleitet, an deren oberem Ende es durch eingeblasene Luft verbrannt wird. Die Luft wird durch Ventilatoren eingeblasen und in dem Mauerwerke des Ofens vorgewärmt. Die Oefen arbeiten entweder mit Essenzug oder mit Unterwind, in welchem letzteren Falle auch in den geschlossenen Aschenfall der Gasgeneratoren Luft geblasen wird. Die letztere Einrichtung gewährt den Vortheil der Verwendung billiger Klein- und Staubkohlen für die Gaserzeuger.

Die Einrichtung eines solchen Ofens mit 2 Heizschächten ist aus den Figuren 122 und 123 ersichtlich.

G sind die mit Treppenrosten t versehenen zwei Gasgeneratoren, unter deren Rost durch Canäle g Unterwind geleitet wird. Das Generatorgas gelangt aus den Generatoren durch Canäle k in die Heizschächte h. Am oberen Ende der Heizschächte mischt sich das Gas mit erwärmter Verbrennungsluft. Die letztere wird durch Ventilatoren oder Dampfstrahlgebläse in den Canal z geführt, aus welchem sie durch die Canäle y, x und x' und auf ihrem Wege hinreichend vorgewärmt in die Düsen d bzw. d' gelangt und aus den letzteren in den Heizschacht tritt. Die Flamme schlägt zuerst zum Gewölbe und zieht dann, die Muffeln umspülend, abwärts durch die Füchse f in die Canäle w, aus welchen sie in die Essen e bzw. in die Hauptesse H tritt. Der Unterwind für den Generator zweigt sich aus dem Canale z in den unter dem Roste des Generators münden-

Digitized by Google

den Canal g ab. m sind die Muffeln, r die Vorlagen, u die Canäle, durch welche die Muffelrückstände in die durch Thüren verschliessbaren Kammern gestürzt werden. o sind die zwischen je zwei Oefen befindlichen Räume zum Calciniren des Galmeis; R R sind Räume zum Tempern der Muffeln.

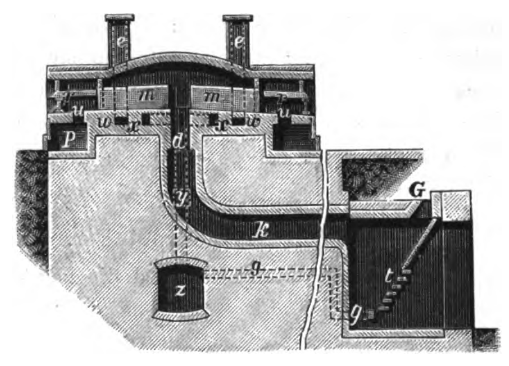


Fig. 122.

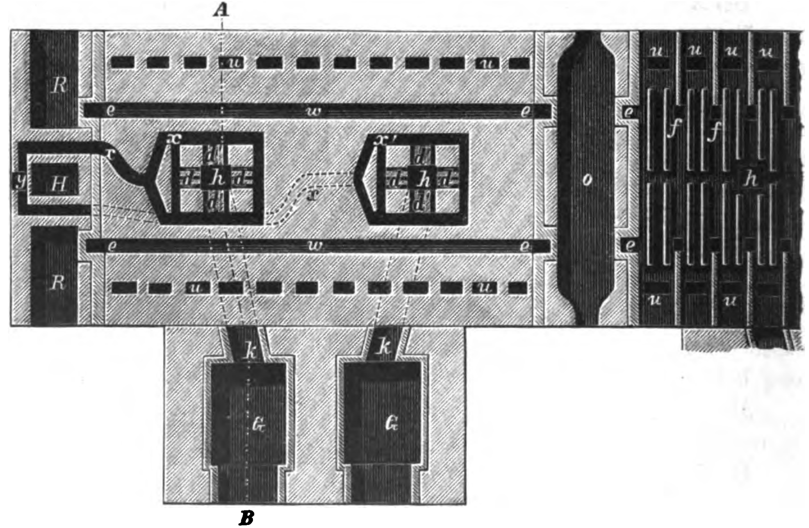


Fig. 123.

Ein Doppelofen mit 64 Muffeln (Hohenlohehütte O.-S.) ist aus den Figuren 124 und 125 ersichtlich. Fig. 124 stellt einen Querschnitt durch den Ofen und den Generator, Fig. 125 einen Horizontalschnitt durch den Ofen dar. Der Ofen (welcher 16,1 m lang und 5,62 m breit ist) hat 2 Generatoren S, je einen für 32 Muffeln. Die Generatorgase ziehen durch den Canal K in 4 senkrechte Schächte G und werden in denselben durch Zumischung von Luft verbrannt. Die Verbrennungsluft wird durch Ventilatoren in den Canal Z gedrückt, gelangt aus demselben in kleine, um

Digitized by Google

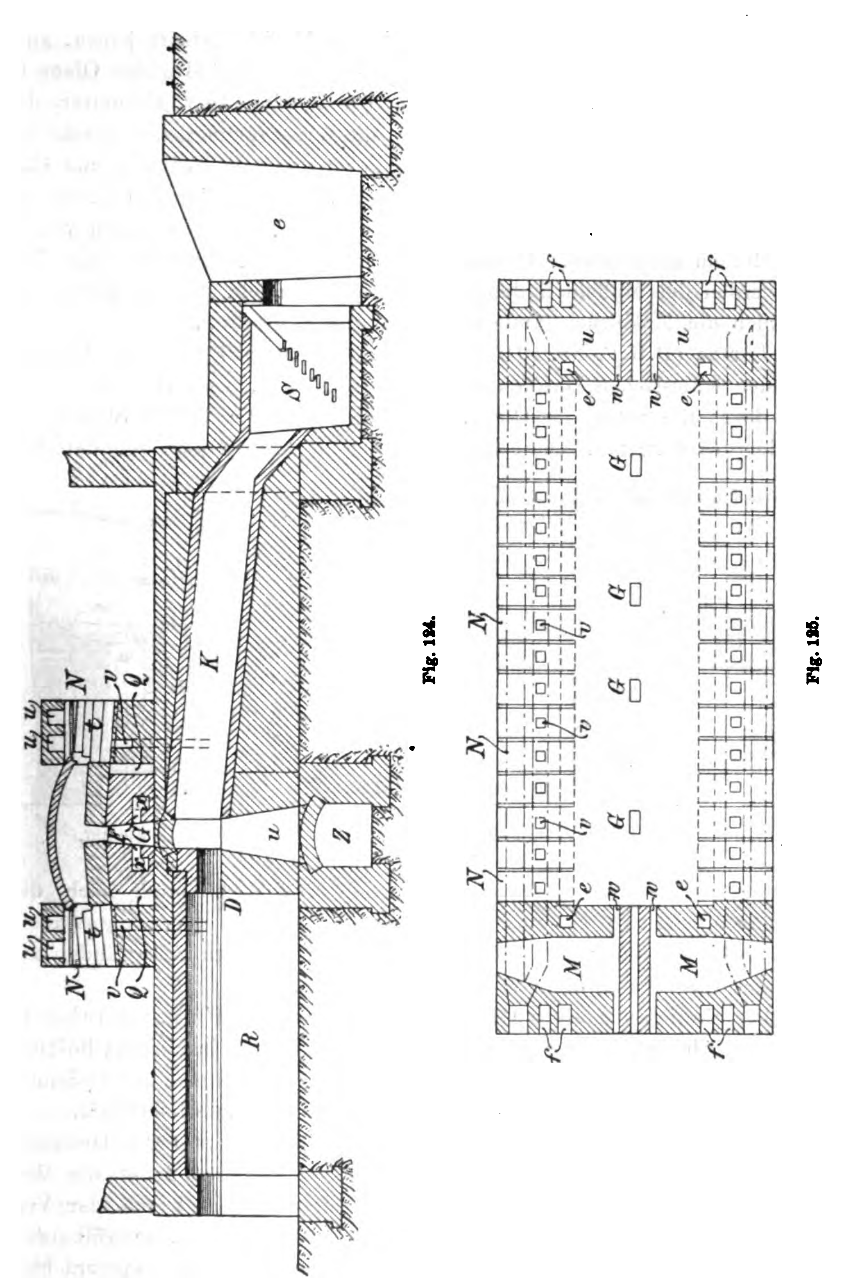


Fig. 124.

Fig. 125.

den Heizschacht herumlaufende Canäle x und aus diesen durch Schlitze F in den Heizschacht. Zur Aufnahme der Flugasche läuft der Heizschacht nach unten in den Raum u aus. Die Reinigung desselben erfolgt von der Rösche R aus, welche durch einen Canal D mit diesem Raum verbunden ist.

Digitized by Google

Die Feuergase ziehen, nachdem sie die Muffeln geheizt haben, zum grösseren Theile durch die Canäle w an den beiden Enden des Ofens in die Kammern M bzw. u zum Tempern der Muffeln bzw. Calciniren des Galmeis. Aus diesen Räumen ziehen die Verbrennungsgase durch die Fuchscanäle f in die Esse. Soweit die Feuergase zum Tempern und Calciniren keine Anwendung finden, ziehen sie aus dem Ofenraum durch die Füchse e in die Esse. N sind die Nischen, welche die Vorlagen von je zwei Muffeln aufnehmen. Q sind Canäle, in welchen sich die beim Undichtwerden der Muffeln bildende Schlacke ansammelt. Durch die Canäle v werden die Muffelrückstände in die Rösche R gestürzt.

Lorenz (D.R.P. No. 10010 vom 21. October 1879) hat eine Abänderung der schlesischen Gasöfen dahin vorgeschlagen, dass Gase und Luft nicht durch die Sohle des Ofens, sondern durch die beiden Stirnwände des Heerdes eintreten. Die Flammen ziehen in Folge dessen von den bei-

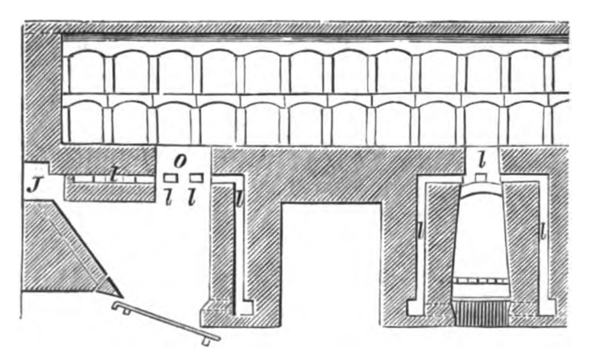


Fig. 126.

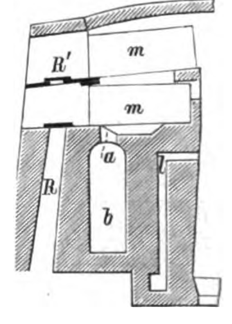


Fig. 127.

den kurzen Seiten des Ofens zwischen den Muffeln hindurch nach der Mitte desselben, wo sie zusammentreffen und strömen dann, die Muffeln umspülend, an den Seiten des Heerdes entlang zu den Stirnwänden zurück, um von hier in die Fuchscanäle zu treten.

Die Einrichtung eines Ofens mit kleineren Muffeln, welche in 2 Etagen übereinander angeordnet sind und durch in einem Boëtius-Generator (s. Allg. Hüttenkunde, S. 211, 246) erzeugtes und vorgewärmtes Gas geheizt werden, ist aus den Figuren 126 und 127 ersichtlich[1]).

In den Canälen l des bekannten Boëtius-Generators (Allg. Hüttenk., S. 211) wird die Verbrennungsluft vorgewärmt. Bei o findet die Vermischung des aus dem Generator emporsteigenden Gases mit der Verbrennungsluft statt. Die Flamme steigt zuerst bis an das Gewölbe aufwärts und fällt dann durch die zwischen je zwei Nischen angebrachten Füchse a in den Canal b, welcher die verbrannten Gase in die Esse führt. m m sind die in zwei Reihen übereinanderliegenden Muffeln. Die Destil-

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1881, S. 336.

Digitized by Google

lationsrückstände aus den Muffeln werden in den Canal R gestürzt. Beim Entfernen dieser Rückstände aus den unteren Muffeln werden die das obere Ende des senkrechten Canals bedeckenden Platten entfernt, beim Entfernen der Rückstände aus den oberen Muffeln auch die Platten R'. Die Boëtius-Feuerung bewährt sich gut. Sie wird mit grossem Erfolge auf den rheinischen Hüttenwerken angewendet.

Die Einrichtung eines Ofens mit drei übereinanderliegenden Reihen von Muffeln ist aus der Figur 128 ersichtlich.

m sind die Muffeln, v die Vorlagen. Die unteren Muffeln ruhen in ihrer ganzen Länge auf dem Heerde und ragen gegen 5 cm in die Nischen

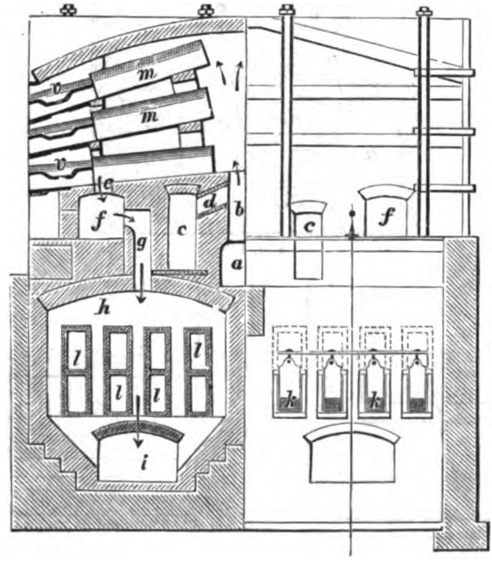


Fig. 128.

hinein. Die Muffeln der beiden oberen Reihen ruhen vorne gleichfalls in der Nische, hinten auf sog. „Banksteinen" aus sehr feuerfestem Materiale.

Das Gas (Generatorgas) gelangt aus dem in der Figur nicht sichtbaren Generator durch den Canal a in den senkrechten Canal b und wird am oberen Ende desselben durch zugeführte heisse Luft verbrannt. Die letztere tritt von aussen in die Canäle l. Durch an der Mündung derselben angebrachte Schieber k kann der Zutritt der Luft regulirt werden. Durch die Canäle l zieht die Luft in den Canal c und aus dem letzteren durch d nach b. Die Flamme tritt, nachdem sie zuerst bis zum Gewölbe emporgestiegen und dann zurückgefallen ist, durch Füchse e in den Canal f, gelangt dann durch den senkrechten Canal g in den grossen horizontalen Canal h und aus dem letzteren in den zur Esse führenden Canal i. Auf ihrem Wege durch den Canal h umspülen die verbrannten Gase die Luft-

Digitized by Google

zuführungscanäle l und bewirken dadurch die Vorwärmung der Verbrennungsluft.

Diese Oefen enthalten 50 bis 55 Muffeln. Sie stehen in der Rheinprovinz in Anwendung.

Gasöfen mit Wärmespeicher.

Von den Oefen dieser Art stehen die Gasöfen mit Siemens-Feuerung (siehe Allg. Hüttenkunde, S. 241) in Oberschlesien, in Freiberg, in Cilli (Süd-Oesterreich) und in der Rheinprovinz in Anwendung. Sie erfordern

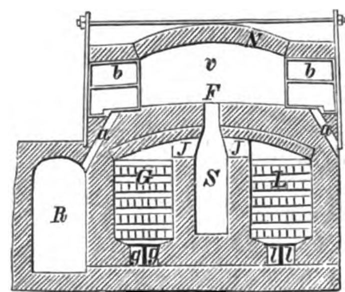


Fig. 129.

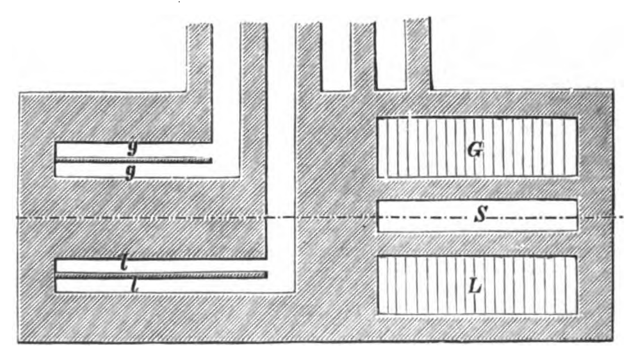


Fig. 130.

eine nicht zu kleinstückige Steinkohle. Sie gestatten die gleichmässige Heizung grosser Räume auf eine hohe Temperatur und in Folge dessen eine Ersparung an Brennstoff und Destillirgefässen sowie längere Campagnen gegenüber den ohne Wärmespeicher arbeitenden Oefen. Ihre hohen Anlagekosten indess, die Nothwendigkeit der Verwendung besserer Kohlen, die Sorgfalt in der Bedienung, die leichte Verstopfung der Canäle in den Wärmespeichern, die Schwierigkeiten der ersten Inbetriebsetzung und der (durch die Regeneratoren verursachte) erhöhte Bedarf an feuerfestem Materiale haben trotz der gedachten Vorzüge die Ausbreitung der Destillir-öfen mit Siemens-Feuerung beschränkt.

Die allgemeine Einrichtung eines Zink-Destillirofens mit Siemens-Feuerung ist aus den Figuren 129 und 130 ersichtlich. L sind die Wärme-

Digitized by Google

speicher für die Luft, G für das Gas. g g sind die Canäle für den Eintritt des Gases, ll für den Eintritt der Luft in die betreffenden Wärmespeicher. Gas und Luft treten vorgewärmt durch die Canäle J J in den Mischraum F. Die Flamme steigt zuerst in der einen Hälfte des Heizraums v bis zum Gewölbe N, tritt dann in die andere Hälfte und gelangt am Ende derselben in die Wärmespeicher, durchstreicht dieselben und zieht dann in die Esse. Durch die Canäle a werden die Destillations-Rückstände der Muffeln in die Röschen R gestürzt. S ist eine Tasche zum Auffangen von Flugstaub. b sind in den Figuren 131 und 132 des Näheren dargestellte von Cochlovius (D. R. P. 9128) angegebene Rahmen aus Eisen zum Ersatze der aus Thon hergestellten Grenzsteine der Nischen. (Je zwei Nischen sind seitlich durch 5 cm starke Thonplatten, sog. Grenzsteine, von einander

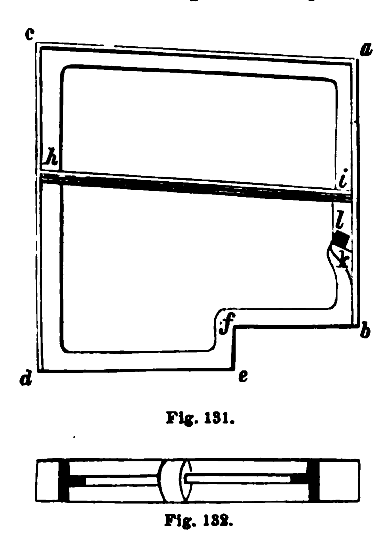


Fig. 131.

Fig. 132.

getrennt.) Die Vorderseite a b des Rahmens wird vom Ofenanker gefasst, während sich die Hinterseite d c an den Fuss der Ofenkappe anlegt. Das Deckengewölbe wird durch den oberen Theil a c des Rahmens getragen. Von dem unteren Theil des Rahmens ist das Stück d e in den Heerd eingelassen, während sich das Stück e f an die Heerdplatte anlegt. Zur Versteifung des Rahmens ist eine Querschiene h i in denselben eingelegt. Die auf den Ansatz k gelegte Eisenschiene l ersetzt den Bock, auf welchem das vordere Ende der Vorlagen ruht.

Die Einrichtung des älteren Zink-Destillirofens zu **Freiberg** ist aus den Figuren 133 bis 137 ersichtlich. Die Wärmespeicher liegen unter dem Ofen parallel der Längsaxe desselben. L ist der eine der Luft-Wärmespeicher, G der eine der Gas-Wärmespeicher. Das unter der anderen Hälfte des Ofens liegende Wärmespeicher-Paar ist in den Figuren nicht sichtbar. W ist die Wechselklappe für den Gasstrom, W' für den Luft-

Digitized by Google

strom. X sind die Gascanäle, Y die Luftcanäle. Das Gas tritt durch X in den Wärmespeicher G, die Luft durch Y in den Wärmespeicher L. Am oberen Ende des Gaswärmespeichers tritt das Gas in erhitztem Zustande durch 3 Canäle in entsprechende senkrechte Schlitze, während die erhitzte Luft am oberen Ende des Luftwärmespeichers durch eine gleiche Zahl von Canälen U in die entsprechenden senkrechten Schlitze gelangt. Am Ende

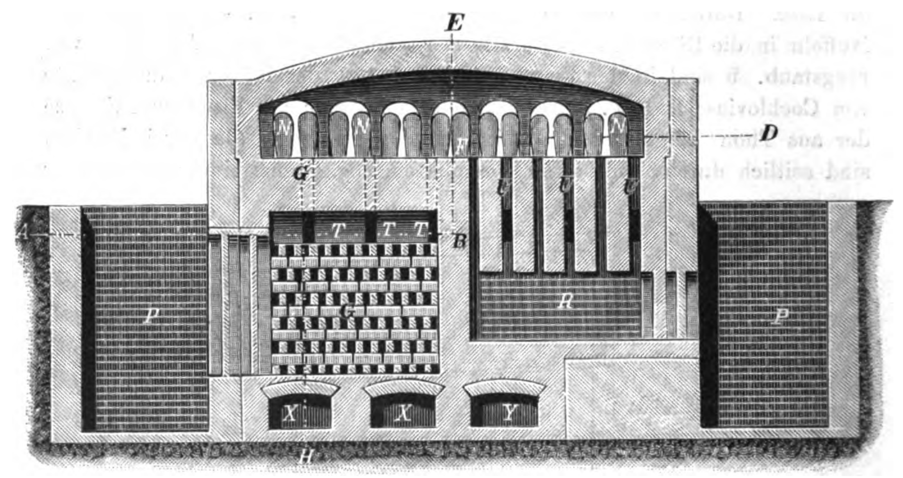


Fig. 133.

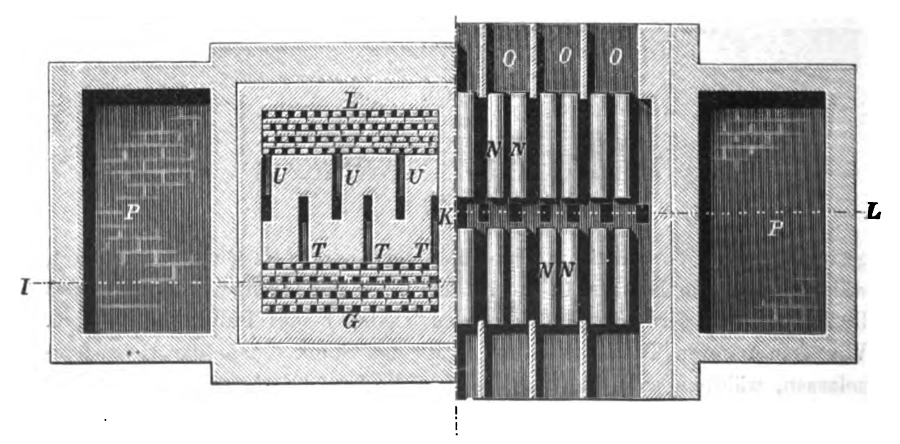


Fig. 134.

der gedachten Schlitze vermischen sich Luft und Gas. Die hierbei entstehende Flamme umspült zuerst die beiden Muffelreihen auf der einen Hälfte des Heerdes und zieht dann in die zweite Hälfte des Ofens, um, nachdem sie die hier befindlichen Muffeln umspült hat, durch die auf die Sohle des Ofens mündenden (6) Luft- und Gas-Schlitze in die entsprechenden Wärmespeicher (Luft- und Gas-Wärmespeicher) zu treten und durch

Digitized by Google

dieselben ihren Weg nach dem Essencanal E bzw. der (in den Figuren nicht sichtbaren) Esse zu nehmen. Nach Ablauf einer gewissen Zeit (1/2 Stunde bis 1 Stunde) wird durch Drehen der Wechselklappen die Richtung des Luftstroms und des Gasstroms umgekehrt, so dass Gas und Luft jetzt unter der zweiten Hälfte des Ofens aufsteigen und die in derselben befindlichen Muffeln zuerst vorwärmen, um dann durch die erste Hälfte des Ofens ihren Weg nach dem ersten Wärmespeicher-Paar und aus

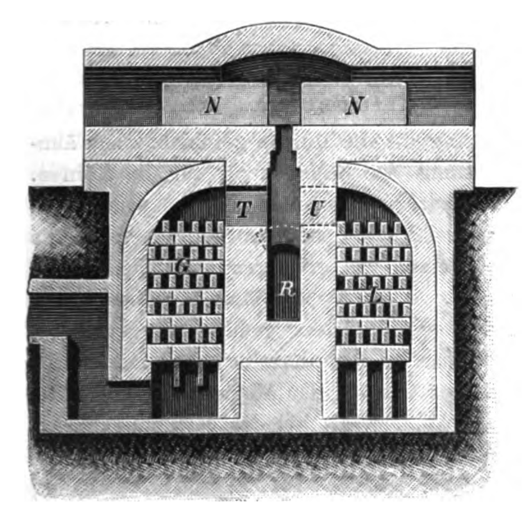


Fig. 135.

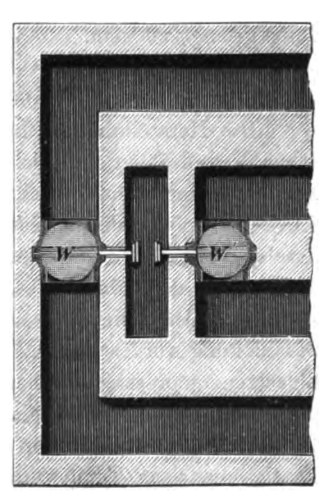


Fig. 136.

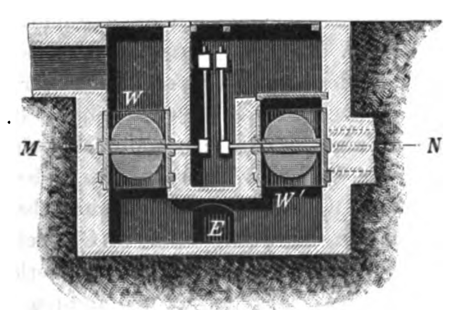


Fig. 137.

diesem in die Esse zu nehmen. Die Gas- und Luftschlitze sind nach unten hin in Räume R, sogen. „Taschen", verlängert, in welchen sich die herabfallende Flugasche ansammeln soll. Durch die Räume P gelangt man an das die Wärmespeicher und Taschen nach aussen hin verschliessende Mauerwerk, um nach der Entfernung desselben die erforderlichen Reparaturen und Reinigungen ausführen zu können. N sind die Muffeln. O sind die Nischen. Die Zahl der Muffeln für einfache Oefen dieser Art beträgt 28 bis 32, für Doppelöfen 56 bis 64.

Digitized by Google

Die Oefen dieser Art mit mehreren übereinanderliegenden Muffelreihen besitzen für die Uebereinanderlagerung der Muffeln eine ähnliche Einrichtung, wie sie bei den Gasöfen ohne Wärmespeicher dargelegt ist. Mit gutem Erfolge stehen Oefen mit Siemens-Feuerung auf Paulshütte und Wilhelminenhütte bei Schoppinitz in Oberschlesien in Anwendung. Die Gasöfen mit Luft-Wärmespeichern von Haupt (D. R. P. No. 7425. Oesterr. Zeitschr. 1881. S. 336), welche zu beiden Seiten der Längsaxe des Ofens Luft-Wärmespeicher (Recuperatoren) besitzen, scheinen nicht zur Anwendung gelangt zu sein.

Herstellung der Beschickung.

Die Herstellung der Beschickung für die Muffeln geschieht nach ähnlichen Grundsätzen wie die Herstellung der Beschickung für die Röhren. Nur wird der Galmei nicht in stark zerkleinertem Zustande, sondern in Stücken von Haselnussgrösse der Destillation unterworfen, so dass die Beschickung in den Muffeln, welche einen viel grösseren räumlichen Inhalt besitzen als die Röhren, locker liegt. Auch für die Muffeln haben Binon und Grandfils[1]) die Verwendung einer mit Theer gemengten, gepressten Beschickung vorgeschlagen. Nach der Ansicht derselben soll man durch Einsetzen gepresster Kuchen von der Gestalt der Muffel 50% mehr Beschickung in dieselbe hineinbringen können, als bei der gewöhnlichen Art des Ladens. Auch soll in diesem Falle die Reduction bei verhältnissmässig niedriger Temperatur erfolgen. Soweit dem Verfasser bekannt, scheinen diese Vorschläge keine Anwendung gefunden zu haben.

In Oberschlesien wendet man die Reductionskohle in entgastem Zustande als sog. „Cinder“ an. Die letzteren werden theils von den Puddelwerken bezogen, theils werden sie unter den Rosten der Gaserzeuger aufgelesen, theils werden sie in besonderen Oefen hergestellt. So werden auf den Hütten Hohenlohe, Kunigunde und Theresia in Oberschlesien die Kohlen (Gries- und Erbskohlen) in Backöfen abgeschweelt, wobei sie etwas verkoken und je nach ihrer Qualität etwas zusammenbacken. Auch auf Pauls- und Wilhelminenhütte bei Schoppinitz in Oberschlesien verwendet man theilweise abgeschweelte Kohlen. Auf manchen Werken werden Kleinkoks verwendet. Bei der Entgasung der Kohlen werden 63 bis 72% vom Gewichte derselben als Cinder gewonnen.

In der neuesten Zeit ist in Oberschlesien die Menge der Cinder in der Beschickung stetig gestiegen. Durch diese Vermehrung des Cinder-Zusatzes werden die glühenden Kohlentheilchen in innige Berührung mit den Erzen gebracht und gleichzeitig wird die Bildung einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas veranlasst, in welcher alle die oxydirenden Einwirkungen auf die Zinkdämpfe (Kohlensäure, Wasserdampf, Luft) wegfallen. Beispielsweise beträgt auf Wilhelminenhütte der Zusatz an Cindern nahezu 50%

[1]) Berg- u. H. Ztg. 1883. S. 198 u. 211. 1882. S. 531. 1881. S. 27.

Digitized by Google

vom Gewichte der verhütteten Erze bzw. 34,9% des gesammten bei der Verhüttung verwendeten Brennstoffs.

Der Erzeinsatz in eine Muffel beträgt in Oberschlesien zur Zeit 103 kg im Durchschnitt, in Belgien, Rheinland und Wesphalen 28 bis 35 kg.

Betrieb beim Destilliren.

Die Destilliröfen werden vor der Inbetriebsetzung gehörig ausgetrocknet und dann vorsichtig angefeuert.

Bei den alten schlesischen Oefen werden, sobald der Ofen die erforderliche Temperatur hat, die im Temperofen auf Rothglut gebrachten Muffeln in den ersteren eingesetzt. Die Zwischenräume zwischen Muffeln und Pfeilern werden mit Ziegelstücken und Lehm ausgefüllt, worauf die Vorlagen an den Muffeln befestigt und die unter den Stegen befindlichen Oeffnungen der Muffeln durch die oben erwähnten Vorsetzplatten verschlossen werden. Man beginnt nun mit dem allmälichen Eintragen der Beschickung. Die letztere wird durch eine Oeffnung im Knie des Vorlagerohres mit Hülfe einer rinnenförmigen Ladeschippe eingetragen, welche letztere durch den horizontalen Theil des Vorlagerohres in die Muffel geführt wird. Die zuerst geringe Ladung der Muffeln wird allmälich vergrössert, so dass die Muffeln am siebenten Tage ihre volle Ladung haben. Die dem Feuer zunächst liegenden Muffeln erhalten stärkere Ladungen als die entfernter liegenden Muffeln. Nach dem Eintragen der Beschickung legt man auf die Eintrageöffnung im Knie des Vorlagerohres eine Thonplatte und lutirt dieselbe mit Thon; dann schliesst man die vor den Nischen angebrachten Blechthüren und steigert die Temperatur des Ofens bis zur Weissglut. Bald nach dem Eintragen der Ladung entwickeln sich bei normalem Betriebe Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf und in den Vorlagen setzt sich in Folge der Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf auf die Zinkdämpfe sowie in Folge der starken Verdünnung derselben durch die gedachten Gase Zinkstaub ab, welcher zur Verhütung der Verstopfung des Vorlagerohres öfters ausgeräumt werden muss. 2 bis 3 Stunden nach dem Eintragen der Beschickung ist nur noch Kohlenoxydgas in den aus der Muffel entweichenden Gasen vorhanden. Da oxydirende Einflüsse jetzt nicht mehr vorhanden sind und die Zinkdämpfe in grösserer Menge in den Gasen vorhanden sind, so beginnt die Condensation des Zinks und erreicht nach 6 bis 8 Stunden ihr Maximum, auf welchem sie 6 bis 8 Stunden stehen bleibt. Dann wird sie schwächer und ist nach mehreren weiteren Stunden beendigt. Die ganze Dauer der Verarbeitung der Ladung einer Muffel beträgt (mit Einschluss des Ladens) 24 Stunden. Nach beendigter Destillation werden die Vorsetzthüren der Nischen geöffnet; die Thonplatten werden von den Eintragöffnungen entfernt; das noch im horizontalen Theile des Vorlagerohres vorhandene flüssige Zink wird in die Tropfkammer heruntergekratzt und das in der letzteren erstarrte Metall wird herausgeholt. Nach der nun folgenden Entfernung der unter dem

Digitized by Google

Stege befindlichen Ausräumplatten mit Hülfe einer Zange werden die Destillations-Rückstände mit Hülfe von Kratzeisen ausgezogen und etwaige Ansätze in den Muffeln werden durch Räumeisen abgestossen. Schadhafte Muffeln werden ausgewechselt und undichte, noch reparaturfähige Muffeln mit Thonbrei verschmiert. Alsdann werden die Muffeln von Neuem geladen. Man besetzt entweder die beiden Muffelreihen unmittelbar nacheinander oder man schiebt nach dem Besetzen der einen Muffelreihe im Interesse der Erholung der Arbeiter eine bis 8 Stunden dauernde Pause ein. Durch die letztere wird aber der gleichmässige Ofengang und das Ausbringen an Zink beeinträchtigt.

Das Destillir-Verfahren bei Anwendung belgisch-schlesischer Oefen stimmt bis auf die aus der abweichenden Einrichtung dieser Oefen bzw. der Lage der Muffeln und der Art der Vorlagen sich ergebenden Abänderungen mit dem beschriebenen Destillir-Verfahren überein.

Das Anwärmen der Oefen geschieht durch ein auf den Rosten bzw. in den Gaserzeugern unterhaltenes Kohlenfeuer. Bei den Oefen mit Siemensfeuerung erfolgt das Anwärmen des Ofens nicht vom Generator aus, sondern durch ein im Ofen selbst auf provisorischen Rosten erhaltenes Feuer. Die betreffenden Roste werden in zwei diagonal einander gegenüberliegenden Nischen angebracht, während die übrigen Nischen für die Zeit des Anwärmens lose vermauert sind. Nach 3 bis 4 Tagen werden die Muffeln eingesetzt und im Ofen selbst getempert. Nachdem das Feuer weitere 3 bis 4 Tage hindurch allmälich verstärkt worden, entfernt man die Roste und lässt aus dem gleichfalls abgewärmten und darauf befeuerten Generator Gas und mit ihm die zu seiner Verbrennung erforderliche Menge Luft in den Ofen treten. Nachdem auf diese Weise die Gasfeuerung eingeleitet ist, setzt man durch die nun frei gewordenen beiden Nischen, die noch fehlenden (den beiden Nischen entsprechenden) Muffeln in rothglühendem Zustande in den Ofen, mauert die Muffeln ein, setzt die Vorlagen an dieselben an und trägt die Beschickung in die Muffeln ein.

Das Einführen der Beschickung in die Muffeln geschieht bei ausgebauchten Vorlagen durch die vordere Oeffnung derselben, bei den Vorlagen von der Gestalt geneigter cylindrischer Röhren oder von parallele pipedischen oben überwölbten Kästen, deren vordere Oeffnung durch eine Thonplatte oder eine mit Thon umgebene Eisenplatte verschlossen ist, nach Abnahme dieser Platte. Liegen die Muffeln in mehreren Reihen übereinander, so werden zuerst die oberen Muffelreihen und zwar die höchsten zuerst besetzt.

Die ersten Einsätze in die Muffeln sind noch gering und bestehen aus leicht reducirbarem Materiale (Zinkstaub, reichen Rückständen). Dieselben werden allmälich bis zur normalen Höhe vergrössert. Dieselbe beträgt bei den grossen schlesischen Muffeln durchschnittlich 100 kg Erz, bei den kleinen übereinanderliegenden Muffeln in Belgien, Rheinland und Westphalen 28 bis 35 kg Erz. Die Dauer der Verarbeitung einer Beschickung beträgt auch hier 24 Stunden.

Digitized by Google

Die Temperatur muss während der Destillation möglichst gleichmässig gehalten werden. Ist sie zu hoch, so entweicht uncondensirtes Zink aus den Vorlagen und verbrennt in Berührung mit der Luft; ist sie zu niedrig, so erstarrt das Zink zu Staub, welcher theils in den Vorlagen bleibt, theils durch den Gasstrom mitgerissen wird. Bei den alten schlesischen Oefen kann in diesem Falle eine Verstopfung der Vorlageröhren durch festes Zink eintreten.

Erhalten die Muffeln Risse, so treten je nach den Spannungs-Verhältnissen der Gase in der Muffel und im Ofen entweder Zinkdämpfe aus der Muffel in den Ofen oder es treten Feuergase in die Muffel. Nach beendigter Destillation wird das Zink aus den Vorlagen entfernt; dann erfolgt das Ausräumen der Rückstände, die Reparatur bzw. Erneuerung der Muffeln und dann das Laden der Muffeln. Aus den ausgebauchten Vorlagen wird das Zink ausgekratzt und in einem unter die Vorlage gehaltenen Löffel angesammelt. Aus den geneigten cylindrischen oder parallelepipedischen Vorlagen wird es nach der Auflockerung bzw. Entfernung der vorderen Platte in vor die Vorlage gebrachte eiserne Löffel abgelassen. Aus diesen Löffeln, welche mit Ausgusschnauzen versehen sind, wird das flüssige Zink in Formen gegossen. Liegen die Muffeln in mehreren Reihen übereinander, so wird das Zink zuerst aus den Vorlagen der oberen Muffelreihen entfernt.

Oekonomische Ergebnisse und Beispiele der Zinkgewinnung in Muffeln.

Aeltere Oefen mit directer Feuerung.

Alte schlesische Oefen.

In Oberschlesien wurden in den alten schlesischen Oefen mit je 20 Muffeln in 24 Stunden 750 kg Galmei, in Oefen mit 24 und 26 Muffeln 900 bzw. 1000 kg Galmei verarbeitet. Das Zinkausbringen aus dem Erz betrug 14,07%. Zur Herstellung von 100 kg Zink wurden 724 kg Galmei und 1760 kg Kohlen verbraucht. Die Muffeln hielten 6 bis 8 Wochen.

Belgisch-schlesische Oefen ohne Gasfeuerung (mit Planrost).

Zu Valentin Cocq in Belgien standen Oefen mit 24 Muffeln von 1,3 m Länge, 0,55 m Höhe und 0,22 m Breite sowie Oefen mit 32 Muffeln von 1,4 m Länge, 0,6 m Höhe und 0,22 m Breite in Anwendung. Die Ladung der ersteren Oefen betrug 580 kg Galmei und 150 kg Reductionskohle. Der Brennstoffverbrauch auf diese Ladung, welche in 24 Stunden verarbeitet wurde, betrug 1808 kg Steinkohlen. Auf 100 kg Zink wurden 796 kg Steinkohlen verbraucht. An Muffeln wurden pro Ofen in 24 Stunden 0,41 Stück, an Vorlagen 2 Stück verbraucht. Die Oefen mit 32 Muffeln erhielten eine Ladung von 920 kg Galmei und 230 kg Reductionskohle. An Heizkohlen verbrauchte man (in 24 Stunden) auf diese Ladung 2143 kg

oder auf 100 kg Zink 614 kg. Der Verbrauch an Muffeln pro Ofen betrug in 24 Stunden 0,40 Stück, an Vorlagen 2,4 Stück.

In Letmathe bei Iserlohn, wo hauptsächlich Blende verhüttet wird, stehen (1895) Oefen mit combinirter Plan- und Treppenrostfeuerung, welche je 75 Stück Ovalmuffeln von 165 mm lichter Breite und 255 mm lichter Höhe enthalten, in Anwendung. (Oefen mit Siemens-Feuerung hat man wieder abgeschafft.)

Auf 100 kg Röstgut setzt man 38 bis 40 kg Reductionskohle in der Gestalt von Anthracit. Die Ladung einer Muffel beträgt durchschnittlich 26 kg Erz. Die Dauer der Destillation beträgt 23 Stunden. In einem Ofen mit 75 Muffeln werden in 24 Stunden 1950 kg Röstgut verarbeitet. Auf 1 kg Zink werden 3 bis 4 kg Heizkohle und 1,25 kg Reductionskohle verbraucht. Der Zinkverlust beträgt 14 bis 16%. Auf 100 kg Zink werden 40 kg Muffeln verbraucht. Die Belegschaft eines Ofens in 24 Stunden beträgt: 1 Schicht zu 24 Stunden und zwei Schichten zu 10 Stunden.

Auf Silesiahütte bei Lipine in Oberschlesien[1]) hatten die mit Planrost und Unterwind arbeitenden älteren Oefen je 24 Muffeln von je 0,55 m Höhe und 0,183 m Breite.

Die Beschickung eines Ofens betrug 1867 kg, woraus in 24 Stunden 416 kg Zink ausgebracht wurden. Auf 100 kg Zink wurden 27,32 hl Kohlen und 0,21 Muffeln verbraucht.

Belgisch-schlesische Oefen mit Gasfeuerung.

Hierbei haben wir die Oefen mit grossen in einer Etage liegenden Muffeln (Oberschlesien) und die Oefen mit mehreren Reihen übereinanderliegender kleiner Muffeln (Belgien, Rheinland, Weshptalen) zu unterscheiden.

Die neueren Oefen in Oberschlesien mit grossen in einer Etage liegenden Muffeln und Gasfeuerung verbrauchen gegenwärtig bei einer Beschickung von 20% Zinkgehalt und einem durchschnittlichen Einsatze von 103 kg Erz in jede Muffel auf 1 t Zink an Reductions- und Heizkohlen 10 t (darunter gegen 7 t Heizkohlen). Das Gewicht der Reductionskohle beträgt gegen 40% des Erzgewichtes oder 2,8 t auf 1 t Zink. Von diesen Reductionskohlen besteht aber 1 Theil aus Cindern oder Koks der Gaserzeuger. 1870 betrug der Kohlenverbrauch auf 1 t Zink 19,16 t und 1880 = 12,41 t.

An Thon werden auf 1 t Zink etwas weniger als 200 kg verbraucht.

Zur Bedienung von 13 bis 14 Retorten während 24 Stunden ist 1 Arbeiter erforderlich bzw. zur Erzeugung von 1 t Zink in dieser Zeit 4 bis 5 Arbeiter. Der Zinkverlust beträgt 25 bis 30%. Die Destillationsrückstände enthalten 3 bis 3,5% Zink. Von den 25 bis 30% Verlust fallen 12 bis 15% auf den Zinkgehalt der Rückstände und 10 bis 15% auf verflüchtigtes Zink. Auf 1 Muffel kommen 500 bis 600 kg Rohzink.

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1867, S. 340.

Digitized by Google

Die neueren schlesischen Oefen in Belgien, Rheinland und Westphalen mit mehreren Reihen übereinanderliegender kleiner Muffeln und Gasfeuerung, die eigentlichen belgisch-schlesischen Oefen, verbrauchen bei Erzen von 50 % Zinkgehalt und einem Einsatz von 34 kg Erz in jede Retorte auf 1 t Zink an Reductions- und Heizkohlen 3 bis 4 t und an Thon 200 kg. Zur Bedienung von 13 bis 14 Retorten während 24 Stunden ist 1 Arbeiter erforderlich, das macht zur Erzeugung von 1 t Zink in dieser Zeit 4 bis 5 Mann.

Bei den älteren Oefen betrug der Kohlenverbrauch auf 1 t Zink 6 bis 7 t.

Der Zinkverlust beträgt 9 bis 15 %.

Auf Hohenlohe-Hütte in Oberschlesien (Oefen mit einer Etage) besteht die Beschickung für einen der oben (S. 162) abgebildeten Oefen mit 32 Muffeln von je 56 cm Höhe, 15 cm Weite, 1,46 (an den Gasschächten) bzw. 1,66 m Länge aus 0,85 t gerösteter Blende mit 42 bis 45 % Zink, 0,25 t Stück- und Waschgalmei mit 26 bis 32 % Zink und 1,05 t Schlammgalmei mit 14 bis 16 % Zink; im Ganzen also aus 2,3 t

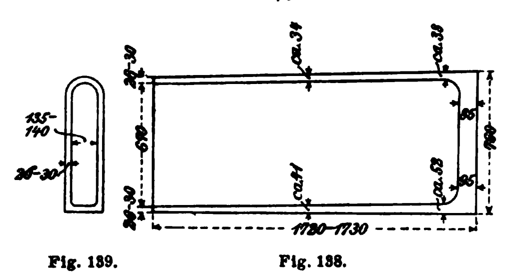


Fig. 139. Fig. 138.

Erz. In 24 Stunden gewinnt man hieraus 490 kg Rohzink. In 24 Stunden werden zum Heizen der Generatoren 3,35 t Förderkohle oder auf das kg Rohzink 6,83 kg Heizkohle verbraucht.

Auf den Silesia-Hütten bei Lipine[1]) stehen (1895) Oefen in Anwendung, welche je zwei Gasschächte und 32 bis 40 Muffeln (je 16 bzw. 20 auf jeder Seite) besitzen. Zu jedem Ofen gehört 1 Generator. Die Zuführung der Verbrennungsluft erfolgt durch einen Ventilator. Dieselbe mischt sich ungefähr 0,5 m unter der Oberkante der Schächte mit dem Gas.

Die Abmessungen der Muffeln und die Wandstärke derselben (in mm) an verschiedenen Stellen sind aus den Figuren 138 und 139 ersichtlich. Die Muffelmasse besteht aus

37 bis 40 Th. rohem Thon

60 bis 63 Th. Muffelscherben und gebranntem Schieferthon.

Der rohe Thon stammt z. Th. aus Briesen in Mähren, z. Th. aus Saarau in Schlesien. Der Schieferthon stammt aus Neurode und Mittel-

[1]) Gef. Mittheilungen des Herrn Hütteninspectors Scherbening in Lipine.

Digitized by Google

steine in Schlesien. Die Muffelscherben sind die auf 6 bis 7 mm Korngrösse gemahlenen Rückstände der verbrauchten Muffeln.

Die Beschickung besteht je nach den zur Verfügung stehenden Mengen von Galmei und Blende aus

25 bis 45 Th. Galmei
75 bis 55 Th. gerösteter Blende.

Das Reductionsmaterial besteht aus Cindern. Die Menge desselben beträgt 45 bis 47 % vom Gewichte der Erze. Der Erzeinsatz einer Muffel beträgt 90 kg. Die Destillationszeit beläuft sich auf 16 bis 17 Stunden, die Bearbeitungszeit auf 7 bis 8 Stunden.

Die Haltbarkeit einer Muffel schwankt zwischen 35 und 47 Tagen. Sie wird besonders durch das Alter des Ofens (mehr oder weniger ausgeschmolzenes Gesäss) und durch den Zusatz grösserer Mengen von Zinkblende zu der Beschickung (Zinkblende verlangt eine höhere Temperatur als Galmei) beeinträchtigt.

Das Durchsetzquantum eines Ofens in 24 Stunden beträgt bei 32 Muffeln 2880 kg Erz, bei 40 Muffeln 3600 kg. Der Verbrauch an Heizkohle auf 1 t Erz schwankt zwischen 1 und 1,2 t; auf 1 t Zink beträgt derselbe 5,5 t.

Die Heizkohle ist theils Staubkohle, theils mit Schiefer durchsetzte gröbere Kohle. Der Verbrauch an Reductionsmaterial (Cinder) beträgt auf 1 t Erz 0,45 bis 0,57 t, auf die t Zink 2 t. Der Verbrauch an Muffeln beläuft sich für 1 t Zink auf 2 Stück. Das Ausbringen an Zink beträgt 77 bis 80 % vom Zinkgehalt der Erze bzw. 20 % vom Gewichte derselben. Der Zinkverlust beträgt 20 bis 23 %.

Auf Paulshütte bei Rosdzin in Oberschlesien stehen (1895) neben Siemens-Oefen Unterwindöfen mit Gasfeuerung in Anwendung. 1 Ofen hat 1 Gasgenerator und 1 bis 2 Heizschächte. Die Zahl der Muffeln beträgt 32. Es wird mit Hülfe eines Ventilators Luft sowohl unter den Rost des Generators (zur Vergasung der Kohle) als auch unter das Gesäss des Ofens (zur Verbrennung der Gase) geführt. Die Muffelmasse besteht aus 65 % Thon und 35 % Scherben.

Die Erzgattirung besteht aus 30 % gerösteter Blende und 70 % calcinirtem Galmei. Die Reductionskohle (Cinder) beträgt 40 % vom Erzgewicht. In eine Muffel werden 100 kg Beschickung eingesetzt. Die Verarbeitung eines Einsatzes mit Neubesetzen der Muffel dauert 24 Stunden. Die Haltbarkeit der Muffeln beträgt 40 bis 50 Tage. In einem Ofen mit 32 Muffeln werden in 24 Stunden durchschnittlich 3 t Erz verarbeitet und daraus 400 bis 500 kg Zink gewonnen. Der Verbrauch an Heizkohle in dieser Zeit beträgt 4 t, d. i. auf 1 t Erz 1,33 t Steinkohlen, auf 1 Gew.-Th. Zink 8 bis 10 Gew.-Th. Steinkohle. Das Ausbringen an Zink beträgt gegen 13 % vom Gewichte der Erze. Der Zinkverlust beträgt 20 bis 21 %.

Auf der Hütte der Gesellschaft Berzelius bei Gladbach

Digitized by Google

liegen 3 Reihen kleinerer Muffeln übereinander. Ein Ofenmassiv fasst 208 Muffeln, welche in Zeiträumen von je 24 Stunden entleert werden. Die Bedienung für 24 Stunden besteht aus 12 Mann. Die Beschickung besteht aus gerösteter Blende von 52% Zink und aus Cinders. Jede Muffel erhält eine Ladung von 25 kg Erz und 8 kg Cinders. Die Beschickung des Ofens besteht aus 5,2 t Erz und 1,664 t Cinders. In 24 Stunden werden aus derselben 2,4 t Zink bei 10 bis 13% Zinkverlust ausgebracht. Die Muffeln halten 45 bis 60 Einsätze aus. Zur Herstellung von 1 kg Zink sind 3,9 kg Heiz- und Reductionskohle erforderlich.

Auf der Zinkhütte Neumühl-Hamborn bei Oberhausen stehen Oefen, welche Generatoren mit Vorwärmung der Secundärluft besitzen, in Anwendung (1895). Die Oefen sind Doppelöfen, welche an jeder Seite 3 Reihen übereinanderliegender Muffeln besitzen. Jede Reihe enthält 42 Muffeln, so dass der Ofen an jeder Seite 126 Muffeln, im Ganzen also 252 Muffeln enthält. Für einen derartigen Ofen stehen 2 Generatoren, an jeder Kopfseite desselben einer, im Betriebe. Die Muffeln sind durchschnittlich i. L. 1400 mm lang, 160 mm breit und 300 mm hoch. Sie werden aus einer Mischung von ca. 60 Th. gebranntem belgischem Thon, 35 Th. ungebranntem belgischem Thon und 5 Th. Koks hergestellt. Die Beschickung besteht meistens aus gerösteter Blende mit 53 bis 55% Zink. Die Reductionskohle, welche 40 bis 44% vom Gewichte des gerösteten Erzes ausmacht, besteht aus Siebgrus der mageren Steinkohle des Ruhrbeckens. Der Einsatz in eine Muffel besteht aus 30 bis 33 kg Erz und 13 kg Reductionskohle, sowie einer geringen Menge von Gekrätz und Vorlagenscherben. Der Gesammteinsatz eines Doppelofens beträgt 7600 bis 8000 kg Erz (ausser dem Gekrätze und den Vorlagenansätzen vom vorhergehenden Tage). Die Destillation dauert 19 Stunden; 5 Stunden sind zum Reinigen und Chargiren erforderlich. Der Verbrauch an Heizkohlen in 24 Stunden pro Ofen beträgt 12 t. Dieselbe ist eine feine Gruskohle (Gasflammkohle) mit 20% Asche. (Bei guten Förderkohlen, wie sie andere Hüttenwerke in Rheinland und Westphalen verwenden, würde man $^1/_3$ weniger Steinkohle verbrauchen.) Auf 1 t Zink werden 3,6 t Heizkohle und 0,88 t Reductionskohle verbraucht. Die durchschnittliche Haltbarkeit einer Muffel beträgt 30 Tage. Pro Tag und Ofen werden gegen 8 Stück Muffeln verbraucht.

Die Belegschaft eines Ofens beträgt während der 6 Stunden des Entleerens und Ladens der Muffeln (während des „Manoevre") 12 Mann, während der Reductionszeit 2 Mann, welche nach 12 Stunden abgelöst werden.

Gasöfen mit Wärmespeichern.

Es stehen sowohl Oefen mit Gas- und Luftwärmespeichern (Siemens-Feuerung) als auch Oefen mit Luftwärmespeichern in Anwendung.

Der Destillirofen mit Siemens-Feuerung zu Freiberg hat 32 Muffeln, welche in zwei Reihen zu je 16 Stück liegen. Dieselben sind je 1,58 m

Digitized by Google

lang, 23,5 cm breit und 49 cm hoch. Die Ladung einer Muffel besteht aus 50 kg gerösteter Blende mit 33% Zink und 25 kg Reductionskohle (Braunkohlenkoks). Der Destillationsprozess dauert 24 Stunden. Man verbraucht hierbei auf 50 kg Blende 1,5 Hectoliter Heizkohle. Wöchentlich liefert der Ofen 2500 kg Zink und 250 kg Zinkstaub mit 90% Zink. Das Ausbringen an Zink beträgt 70%. Die Destillationsrückstände enthalten 10% Zink. Dieselben sind silberhaltig und werden zur Ausgewinnung des Silbers verbleibt.

Auf der Hütte Birkengang bei Stolberg (1895) stehen Oefen mit Siemens-Feuerung in Anwendung, welche 3 Reihen übereinanderliegender Muffeln besitzen. Je zwei Oefen sind mit der langen Hinterseite zu einem Massiv verbunden. Jede Reihe enthält 18 Muffeln, so dass der Doppelofen an jeder Seite 54 Muffeln, im Ganzen also 108 Muffeln enthält. Die Beschickung besteht vorwiegend aus Blende und enthält 52 bis 53% Zink. Zu den Erzen werden 37 bis 38% Reductionskohle in Gestalt von magerer Steinkohle gesetzt. Der Gesammteinsatz eines Doppelofens an Erz beträgt 4,9 t. Die Destillation dauert 24 Stunden. Auf 1 t Erz werden 1,2 t Heizkohle verbraucht. Die Belegschaft eines Ofens innerhalb 24 Stunden beträgt 10 Mann, welche 12stündige Schichten verfahren. Die Muffeln, welche aus $^2/_3$ Th. gebranntem und $^1/_3$ rohem Thon angefertigt sind, halten im Durchschnitt 40 Tage.

Auf Paulshütte bei Rosdzin in Oberschlesien stehen Siemens-Oefen mit 60 bis 72 Stück Muffeln von 1,70 bis 1,80 m Länge in Anwendung. Zu jedem Ofen gehören zwei Generatoren. Die Muffelmasse besteht aus 65% Thon und 35% Scherben. Die Erzgattirung besteht aus 30% Blende und 70% Galmei. Die Reductionskohle (Cinder) beträgt 40% vom Gewichte der Erzgattirung. Der Einsatz in eine Muffel beträgt 100 bis 110 kg. Die Destillation mit Einschluss der Bearbeitungszeit eines Ofens beträgt 24 Stunden. Die durchschnittliche Haltbarkeit einer Muffel beträgt 40 bis 50 Tage. In 24 Stunden werden in einem Ofen mit 60 Muffeln 6 t Erze verarbeitet und aus denselben gegen 1 t Zink gewonnen. Der Verbrauch an Heizkohle in dieser Zeit beträgt 6,10 t, d. i. auf 1 t Erz 1,016 t, auf 1 t Zink 6,1 t Steinkohlen. Der Verbrauch an Reductionskohle beträgt auf die t Erz 400 kg Cinder, auf die t Zink 2,4 t. Der Verbrauch an Muffeln beträgt auf die t Zink 1,35 Stück. Das Ausbringen an Zink beträgt 13% vom Gewichte der Erze. Eine bessere Kohle als bei den Unterwindöfen ist bei den Siemens-Oefen nicht erforderlich. Die letzteren arbeiten gleichmässiger und verbrauchen weniger Brennstoff als die Unterwindöfen.

Die Vortheile der Siemens-Oefen ergeben sich aus der nachstehenden Zusammenstellung der Betriebsergebnisse der Unterwind- und Siemens-Oefen auf Paulshütte aus dem Jahre 1895.

Digitized by Google

	Unterwindofen mit 32 Muffeln.	Siemens-Ofen mit 60 Muffeln.
Durchsetzquantum pro Ofen und Tag (24 Std.) an Erz	3000 kg	6000 kg
Verbrauch an Heizkohle auf 1 t Erz	1,33 t	1,016 t
Verbrauch an Muffeln auf 5 t Erz .	1,60 Stück	1 Stück
Ausbringen an Zink vom Gewichte der Erze	13 %	13 %

Auf der Hütte zu Cilli[1]) enthält ein Ofen mit Siemens-Feuerung 136 Muffeln. Die Muffeln, welche aus $^1/_3$ Th. Thon und $^2/_3$ Th. Schamott hergestellt werden, sind 42 cm hoch und 20 cm breit. Der Einsatz in eine Muffel beträgt 35 kg. Als Reductionskohle dient ein Gemenge von Cindern und Braunkohle (aus Fünfkirchen), als Heizkohle ein Gemenge von Steinkohle und Lignit. Zu jedem Ofen gehören zwei Generatoren. Die Destillation dauert 24 Stunden. Der Zinkgehalt der Rückstände beträgt 4 bis 5%.

Oefen, welche lediglich mit Wärmespeichern für Luft versehen sind, stehen in Stolberg in Anwendung. Auf der Hütte Birkengang bei Stolberg benutzt man (1895) Oefen mit Luftwärmespeichern von Platz. Dieselben besitzen, wie die daselbst betriebenen Oefen mit Siemens-Feuerung in jeder Hälfte des Doppelofens drei übereinanderliegende Reihen von je 18 Muffeln.

Die Beschickung, die ökonomischen Ergebnisse und die Belegung der Oefen sind die nämlichen, wie sie bei den auf dieser Hütte betriebenen Oefen mit Siemens-Feuerung angeführt sind.

Auf der Hütte Münsterbusch bei Stolberg stehen (1895) gleichfalls Oefen mit Wärmespeichern (Recuperatoren) zur Erwärmung der Luft in Anwendung. Ein Ofenmassiv besitzt 2 Generatoren (an jeder kurzen Seite einen) und 3 übereinanderliegende Reihen von Muffeln zu je 80 Stück, im Ganzen also 240 Muffeln. Die letzteren sind 1,20 bis 1,40 m lang und nehmen je 34 kg geröstetes Erz und 14 kg Kohle auf. Sie werden aus belgischem Thon (60% Schamott, 40% roher Thon), welchem Kokspulver zugesetzt ist, hergestellt. Der Zinkgehalt der Beschickung beträgt 52 bis 54%. Als Reductionsmaterial wird magere Steinkohle benutzt. Auf 100 kg geröstetes Erz setzt man 40 kg Reductionskohle. Die Destillationszeit mit Einschluss der Chargirzeit beträgt 24 Stunden. In dieser Zeit werden in einem Massiv gegen 8 t geröstetes Erz verarbeitet. Bei einem Verbrauch an Heizkohlen von 8,5 bis 9,2 t. Auf 1 t Zink werden gegen 2,5 t Heizkohle und 1 t Reductionskohle verbraucht. Die Haltbarkeit einer Muffel beträgt je nach dem Eisen- und Koksgehalte der Beschickung 40 bis 50 Tage. Die Belegschaft eines Ofenmassivs mit 240

[1]) B-. u. H. Ztg. 1884. S. 31.

Digitized by Google

Muffeln beträgt 14 specielle Ofenarbeiter mit 8 Stunden Arbeitszeit, 2 Heizer mit 12 Stunden Arbeitszeit, 2 Spurjungen mit 12 Stunden Arbeitszeit und 1 Fahrer für Erz, Reductionskohle und Rückstände.

Die Zinkverluste bei der Verarbeitung der Zinkerze in Röhren und Muffeln.

Wie wiederholt erwähnt, sind die Zinkverluste beim Destillationsprozess im Vergleich zu den Verlusten bei der Gewinnung anderer Metalle sehr hoch. Sie betragen 10 bis 25% vom Zinkgehalte der Erze. Unter 10% gehen sie nur in Ausnahmefällen herunter.

In Rheinland, Westphalen und Belgien, wo Erze mit durchschnittlich 45% Zinkgehalt in Röhren und kleinen übereinanderliegenden Muffeln verarbeitet werden, betragen die Verluste im Durchschnitte 12% vom Zinkgehalte der Erze, in Oberschlesien, wo Erze mit 20% Zinkgehalt in grossen schlesischen Muffeln verarbeitet werden, betragen sie 25% vom Zinkgehalte der Erze; in Freiberg, wo Blende mit 30 bis 31% Zink in schlesischen kleineren Muffeln verhüttet wird, betragen sie gegen 18%. So beträgt der Zinkverlust auf den Werken der Vieille Montagne zu Angleur in Belgien 10%, auf dem belgischen Bleiberg 13 bis 14%, zu Münsterbusch bei Stolberg 10%, zu Bergisch-Gladbach 10 bis 13%.

Auf Wilhelminenhütte in Oberschlesien beträgt er 21%, auf manchen anderen Hütten daselbst bis 25%.

Die Verluste werden hervorgerufen durch Uebergang von Zink in das Material der Retortenwände, durch Entweichen von Zink durch die Poren der Retortenwände, durch Entweichen von Zink durch in den Retortenwänden entstehende Risse bzw. durch das Brechen der Retorten, durch Entweichen von uncondensirtem Zink aus den Vorlagen der Retorten, durch Zurückbleiben von Zink in den Retorten-Rückständen, durch Entweichen von Zinkdämpfen beim Ausräumen der Rückstände aus den Retorten.

Frisch in die Oefen eingesetzte Retorten geben erst nach einigen Tagen das normale Ausbringen an Zink, weil die Wandungen derselben zuerst eine gewisse Menge von Zink aufnehmen. Das letztere verbindet sich mit dem Thon der Retorten zu einem Aluminat, einem künstlichen Zinkspinell. Durch diese Verbindung erhält das Material der Retortenwände die bekannte blaue Farbe. Im Durchschnitt beträgt der Zinkgehalt der Wandungen der ausser Betrieb gesetzten Retorten 6%; derselbe kann auch, wie es auf den Bethlehem-Zink-Works in Pennsylvania nachgewiesen wurde, bis 21% steigen. Durch Zusatz von Koks zu dem Retortenmaterial und starkes Pressen des letzteren ist die Aufnahme von Zink durch die Retortenwände auf den rheinischen und belgischen Werken erheblich beschränkt worden.

Die Retortenwände sind, besonders wenn sie nicht unter starkem Druck hergestellt worden sind, porös, und lassen bei der während der

Digitized by Google

Destillation in den Retorten herrschenden Spannung Zinkdämpfe durch ihre Poren durchdringen. Diese Dämpfe treten in den Ofenraum und ziehen mit den Feuergasen ab. Ist die Spannung in den Retorten gering, dagegen die Spannung der Feuergase im Ofenraum gross, so dringen Feuergase und Luft durch die Retortenwände in die Retorten ein und wirken durch ihren Gehalt an Sauerstoff und Kohlensäure oxydirend auf die Zinkdämpfe ein. Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat man wohl die Retorten mit einer Glasur versehen. Dieses Mittel hat sich aber weniger wirksam erwiesen als die Herstellung der Retorten unter hydraulischem Druck. In der That ist diese Art der Herstellung der Retorten als eine wichtige Verbesserung zur Beschränkung der Zinkverluste in Folge der Porosität der Retortenwandungen anzuerkennen.

Durch das Zerbrechen oder Reissen der Retorten werden sehr erhebliche Verluste an Zink herbeigeführt, indem in solchen Fällen die Zinkdämpfe aus den Retorten ungehindert in den Ofenraum entweichen und bei Anwendung von Wärmespeichern ein Verstopfen der Canäle derselben bewirken. Die Zinkverluste dieser Art sind um so grösser, je geringer die Haltbarkeit der Retorten ist. Die durchschnittliche Haltbarkeit der Röhren sowohl wie der kleinen Muffeln und der grossen schlesischen Muffeln beträgt 40 Tage. (Von 100 im Betriebe befindlichen Retorten zerbrechen täglich in Angleur in Belgien 2, in Ampsin in Belgien 3, auf Münsterbusch bei Stolberg (kleine Muffeln) 2, auf Hohenlohehütte (grosse schlesische Muffeln) 2,5, auf den Silesiahütten bei Lipine (grosse schlesische Muffeln) 2,6. Der Umstand, dass die mit Hülfe von Maschinen unter Druck hergestellten Röhren und kleinen Muffeln in Belgien und Rheinland nicht länger halten als die durch Handarbeit hergestellten grossen schlesischen Muffeln hat seinen Grund darin, dass die Röhren und kleinen Muffeln nur an den beiden Enden im Ofen aufruhen und eine sehr intensive Hitze auszuhalten haben. Nichtsdestoweniger ist die Haltbarkeit der Röhren und kleinen Muffeln in Folge der Herstellung derselben gegen früher bedeutend gewachsen, indem dieselben früher im Durchschnitte nur 25 Tage hielten.

Der Verlust durch das Entweichen von Zinkdämpfen aus den Vorlagen ist zwar durch Verbesserung derselben (Vorlagen von Kleemann und Dagner) sowie durch Erfindung geeigneter Ballons (Steger) verringert worden, aber doch noch sehr erheblich. Der Verlust durch Entweichen von Zinkdämpfen aus den Retorten während der Entfernung der Rückstände aus denselben lässt sich bis jetzt nicht umgehen.

Man nimmt an, dass der Verlust durch Verflüchtigung von Zink, dessen verschiedene Ursachen dargelegt sind, die Hälfte des Gesammt-Verlustes an Zink ausmacht.

Der Verlust an Zink durch Zurückbleiben dieses Metalles in den Destillationsrückständen der Retorten ist gleichfalls ein hoher, indem dieselben 2 bis 8% Zink enthalten. Dieser Verlust ist um so grösser, je ge-

Digitized by Google

ringer der Zinkgehalt der Erze ist. In Oberschlesien, wo der durchschnittliche Zinkgehalt der zur Verhüttung kommenden Erzbeschickung nur 20% beträgt, darf der Gehalt der Retortenrückstände an Zink 3 bis 4% nicht überschreiten, während er in Belgien und Rheinland bei einem durchschnittlichen Zinkgehalte der Erzbeschickung von 45% 4 oder 5% betragen kann. Das Zink, welches als Schwefelzink in die Retorten gelangt, wird nicht ausgebracht und vermehrt den Zinkrückhalt der Rückstände. Eine Totröstung der Zinkblende ist daher ein unabweisliches Erforderniss für einen guten Betrieb.

Trotz der noch immer hohen Zinkverluste wird man indess die zur Verminderung derselben gemachten Fortschritte nicht verkennen, wenn man bedenkt, dass in Rheinland, Westphalen und Belgien (bei Anwendung von Röhren und kleinen Muffeln) bei Erzen mit 40 bis 50% Zink die Verluste an Zink bei gutem Betriebe früher 18 bis 22% betrugen, während sich dieselben gegenwärtig daselbst auf 10 bis 13% belaufen.

Die Verluste in Oberschlesien müssen schon wegen des geringeren Zinkgehaltes der Beschickung bei Weitem höher ausfallen als auf den rheinischen und belgischen Hütten. Nehmen wir den Zinkgehalt der Destillationsrückstände (Räumasche) zu durchschnittlich 4% an, wie er für die rheinischen und schlesischen Hüttenwerke zutrifft, so gehen in denselben bei 40% Zinkgehalt der rheinischen Beschickung 10% Zink verloren, in Oberschlesien dagegen bei einem Mindest-Zinkgehalt der Beschickung von 18%, — 23% Zink. —

Grundlagen zur Berechnung der Kosten der Zink-Destillation.

Die Kosten der Zink-Destillation setzen sich zusammen aus den Kosten der Steinkohlen, des Thons, aus dem Arbeitslohn und aus den Reparaturkosten.

Beim belgischen Verfahren verbraucht man bei Erzen von 50% Zinkgehalt und beim Besetzen je einer Röhre mit 28,5 kg Erz auf 1 t erzeugtes Zink gegenwärtig 3 bis 4 t Kohle, während man früher 7 bis 8 t Kohlen verbrauchte. Der Verbrauch an feuerfestem Thon beträgt gegen 200 kg auf 1 t Zink (mit Einschluss des Thons für Retorten, Vorlagen, feuerfeste Steine und Ofen-Reparaturen). In 24 Stunden Betriebszeit des Ofens kommt 1 Mann auf 14 Röhren bzw. 5,8 Mann auf 1 t Zink.

Beim belgisch-schlesischen Verfahren mit mehreren übereinanderliegenden Reihen kleiner Muffeln mit Einsätzen von 34 kg Erz in eine Muffel in Belgien und Rheinland-Westphalen ist bei Erzen von 40—50% Zink der Verbrauch an Kohlen und Thon auf 1 t Zink der nämliche wie beim belgischen Verfahren. In 24 Stunden Betriebszeit des Ofens kommt 1 Mann auf 13,3 Muffeln bzw. 4,8 Mann auf 1 t Zink.

Beim belgisch-schlesischen Verfahren mit grossen in einer Etage liegenden Muffeln und Einsätzen von 103 kg Erz pro Muffel in Oberschlesien beträgt bei einer Erzbeschickung von 20% Zinkgehalt gegenwärtig der Kohlenverbrauch auf 1 t Zink (mit Einschluss der Reductions-

Digitized by Google

kohlen) 10 t, an Kohlen zur Heizung dagegen 7 t. (Das Gewicht der Reductionskohle beträgt gegen 40% des Erzgewichtes oder 2,8 t auf 1 t Zink, hiervon besteht aber 1 Theil aus Cindern oder Koks aus den Gaserzeugern.) 1870 betrug der Kohlenverbrauch auf 1 t Zink noch 19,16 t und 1880 noch 12,41 t.

Der Verbrauch an Thon ist etwas geringer als in Belgien und in Rheinland-Westphalen (200 kg per t).

In 24 Stunden Betriebszeit des Ofens kommt 1 Mann auf 13,6 Muffeln bzw. 4,5 Mann auf 1 t Zink.

Bei der Angabe der für einen Ofen der verschiedenen Systeme in 24 Stunden erforderlichen Bedienungsmannschaft ist zu berücksichtigen, dass der Ofen nach dem Entleeren, Reinigen und Neubesetzen der Retorten, welches einmal in 24 Stunden vorgenommen wird, nur noch des Spurens und Heizens und der Zufuhr der Erze und Kohle bzw. der Abfuhr der der Hütten-Erzeugnisse und Rückstände bedarf. Das Entleeren, Reinigen und Neubesetzen der Retorten eines Ofens nimmt beispielsweise bei belgisch-schlesischen Oefen 6 bis 8 Stunden in Anspruch, so dass die Arbeitszeit der eigentlichen Ofenarbeiter nicht viel über diese Zeit hinausgeht. Bei belgisch-schlesischen Ofenmassiven mit 200 bis 240 Retorten sind beispielsweise an Bedienungsmannschaft in 24 Stunden erforderlich: 12 bis 14 eigentliche Ofenarbeiter mit 6 bis 8 Stunden Arbeitszeit jeder, 2 Heizer (einer für je 12 Stunden) mit 12 Stunden Arbeitszeit für jeden derselben, 2 Spurjungen (16 bis 18jährige Arbeiter), einer für je 12 Stunden und 1 Fahrer zur Zufuhr von Erz, Reductionskohle etc. und zur Abfuhr der Rückstände mit 12 Stunden Arbeitszeit. Hiernach würden auf 240 Retorten in 24 Stunden 17 bis 19 Arbeiter kommen, oder auf 12,6 bis 14 Muffeln 1 Arbeiter.

Aehnlich liegen die Verhältnisse in Belgien und Oberschlesien.

Die Gewinnung des Zinks aus Hütten-Erzeugnissen.

Als zinkhaltige Hütten-Erzeugnisse, welche das Material für die Zinkgewinnung bilden, kommen in Betracht: Zinkstaub (poussière), zinkhaltiger Flugstaub, Rückstände aus den Vorlagen und Destillirgefässen der Zinkgewinnung, sog. Ofengalmei (das sind Zinkoxyd enthaltende Ofenbrüche, welche sich bei der Zugutemachung zinkhaltiger Blei-, Kupfer-, Silber- und Eisenerze bilden), zinkhaltige Krätzen und geröstete zinkhaltige Silbererze. Als Neben-Erzeugnisse erhält man Zink aus Zink-Silber-Legirungen, Zink-Blei-Silber-Legirungen und aus Zink-Kupfer-Blei-Silber-Legirungen. Die Regel ist, die gedachten Körper mit Ausnahme der verschiedenen Legirungen des Zinks, Bleis und der Edelmetalle, aus welchen das Zink als Neben-Erzeugniss gewonnen wird, den Beschickungen für die Zink-Destillir-öfen in geeigneter Weise, erforderlichen Falles nach geeigneter Vorbereitung beizumengen. Seltener werden die gedachten Körper für sich in den

Digitized by Google

Retorten der Zink-Destilliröfen verarbeitet, da sie in diesem Falle ein weniger reines Zink liefern. Der Zinkstaub wird auf einigen Werken in besonderen Oefen in eigenthümlicher Weise auf Zink verarbeitet.

Der Zinkstaub (poussière) ist staubförmiges metallisches Zink, welches gewöhnlich gewisse Mengen (8 bis 10%) von Zinkoxyd sowie Cadmium, Arsen, Antimon, Blei und sonstige aus der Beschickung der Zink-Destilliröfen verflüchtigte Körper beigemengt enthält. Das demselben beigemengte Zinkoxyd ist zu Anfang des Destillations-Prozesses, als die Vorlagen noch Luft und Feuchtigkeit enthielten, sowie nach Entfernung des Zinkstaubs aus den Vorlagen durch Einwirkung der Luft auf das fein zertheilte metallische Zink entstanden. Der Zinkstaub findet sich in den Vorlagen, Ballons und Flugstaub - Condensations -Vorrichtungen der Destilliröfen der Zinkhütten.

Man setzt ihn gewöhnlich der Beschickung der Destilliröfen in dem Maasse zu, dass sich die Verunreinigungen desselben auf grössere Zinkmengen vertheilen und dadurch weniger nachtheilig auf die Eigenschaften des Zinks einwirken. Wegen seiner leichten Reducirbarkeit bringt man ihn in diejenigen Destillirgefässe, welche der Hitze am wenigsten ausgesetzt sind.

Macht man den Zinkstaub in den Zink-Destilliröfen für sich zu Gute, so erhält man ein Zink geringerer Qualität, welches entweder grösseren Mengen von reinem Zink beigemischt oder als ein Zink geringerer Qualität in den Handel gebracht wird. Man setzt den Zinkstaub in diesem Falle entweder in die kühleren Gefässe der Destilliröfen, also bei schlesischen Oefen mit mehreren Muffelreihen in die unteren Muffeln, bei einräumigen belgischen Oefen in die obersten Röhren, oder man verarbeitet ihn, sobald sich grössere Mengen desselben angesammelt haben, für sich in den gebräuchlichen Destilliröfen, deren Gefässe in diesem Falle für eine Zeit lang nur mit Zinkstaub geladen werden.

Auf den Werken der Nouvelle Montagne bei Engis in Belgien erhielt man nach Massart[1]) in einer 38tägigen Campagne des belgischen Destillirofens aus 43800 kg Zinkstaub mit 81% Zink bei einem Zinkverlust von 5% 33726 kg Rohzink bei einem Verbrauch von 912 hl Heizkohle und 152 hl Reductionskohle. Täglich (alle 24 Stunden) setzte man in den Ofen 1200 kg Zinkstaub und 4 hl Kohlen. Vor dem Laden wurde der Ofen auf dunkle Rothglut abgekühlt. Während der Destillation wurde nur mässig gefeuert, um ein Teigigwerden der Ladung, wie es bei höherer Temperatur eintritt, zu verhindern. Das condensirte Zink wurde täglich 7 Male aus den Vorlagen herausgeholt. Zur Verhütung des Ausfliessens von Zink aus den Vorlagen mussten die Mündungen derselben von den Vorstecktuten befreit und durch Thonwülste aufgedämmt werden.

Eine besondere Art der Gewinnung des Zinks aus dem Zinkstaub,

---

[1]) Revue univers. des Mines. Tome 30. p. 201.

Digitized by Google

welche gegenwärtig indess auf den meisten Werken aufgegeben ist, besteht im Ausschmelzen des Zinks aus dem Zinkstaub in den sog. Montefiore-Oefen. Dasselbe ist dadurch ermöglicht, dass sich in höherer Temperatur die einzelnen flüssigen Zinktheilchen durch Zusammenpressen des Zinkstaubs zu einer (allerdings noch kleine Mengen von Zinkoxyd enthaltenden) flüssigen Masse vereinigen lassen, während der grösste Theil des Zinkoxyds ausgeschieden wird.

Das Ausschmelzen geschieht in Oefen, welche zwei Reihen stehender Muffeln von der Gestalt eines an der Fussspitze offenen Stiefels enthalten. Nach dem Einsetzen des Zinkstaubs wird in den Stiefelschacht ein Kolben aus Thon, welcher an einer Stange befestigt ist, eingelassen. Durch den Druck des Kolbens auf den erhitzten Zinkstaub wird das flüssige Zink aus dem letzteren ausgepresst und fliesst durch die Oeffnungen an den Fussspitzen des Stiefels aus.

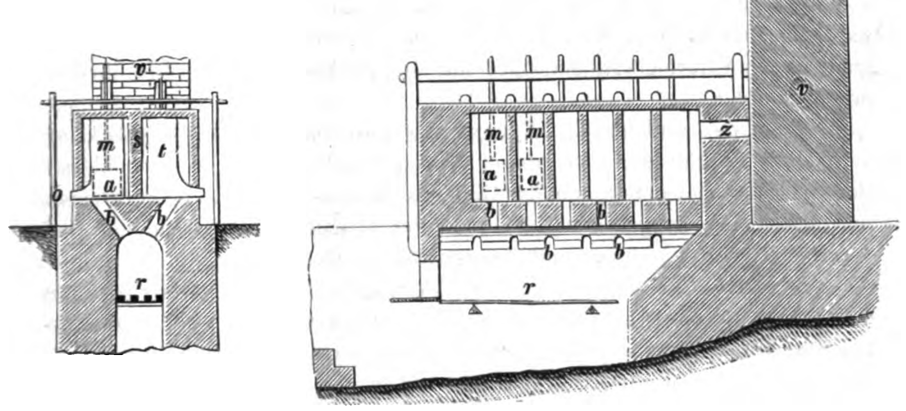


Fig. 140. Fig. 141.

Die Einrichtung dieser Oefen, welche nach ihrem Erfinder Montefiore-Oefen genannt werden, ist aus den Fig. 140 und 141 ersichtlich. t sind die aus Thon hergestellten Stiefel, welche in zwei Reihen in dem durch Scheider s in zwei Hälften getheilten Heizraume stehen. Dieselben sind 0,73 m hoch und besitzen 0,183 m inneren, sowie 0,235 m äusseren Durchmesser. Der Heizraum ist 2,04 m lang, 1,05 m breit und 0,73 m hoch. a sind die beweglichen Thonkolben von je 0,21 m Höhe und 0,17 m Durchmesser. m sind die Stangen, an welchen die Thonkolben befestigt sind. o sind die Oeffnungen, durch welche das Zink aus den Stiefeln ausfliesst bzw. abgestochen wird. r ist der 1,73 m lange und 0,47 m breite Rost, von welchem aus die Flamme durch die 0,08 m weiten Oeffnungen b in den Heizraum tritt und, nachdem sie die Stiefel umspült hat, durch den Fuchscanal z in die Esse v zieht.

In Oberschlesien (Silesia-Hütte) wurde der Ofen nicht durch eine besondere Feuerung, sondern durch die Abhitze der Zinkdestilliröfen ge-

Digitized by Google

heizt. Die Zahl der in einem Ofen befindlichen Stiefel beträgt 8 bis 12 (in der vorstehenden Figur 12). Der Einsatz in einen Stiefel beträgt gegen 20 kg Zinkstaub. Nach dreistündigem Feuern ist das Zink verflüssigt. Es beginnt nun das Pressen, wodurch das Zink auf der Sohle des Stiefels angesammelt wird. Dasselbe wird durch die gedachten Oeffnungen abgestochen.

In Belgien (Corphalie) wurden in einem Ofen der gedachten Art in 12 Stunden 700 bis 900 kg Zinkstaub bei einem Verbrauche von 33 bis 44 hl Steinkohle und einem Zinkausbringen von 85 bis 86 % verarbeitet.

Auf Silesia-Hütte bei Lipine betrug das Zinkausbringen bei einem durch die Abhitze des Zinkdestillirofens geheizten Montefiore-Ofen 85 bis 86 %.

Das Zink aus dem Montefiore-Ofen ist in Folge eines Gehaltes an Zinkoxyd sehr brüchig. In Folge dessen ist das Ausschmelzen des Zinks aus dem Zinkstaub im Montefiore-Ofen auf den meisten Werken durch die gemeinsame Verarbeitung desselben mit den Zinkerzen in den Destilliröfen ersetzt worden.

Auch der zinkhaltige Flugstaub wird der gedachten Beschickung zugesetzt. Enthält derselbe grosse Mengen von Blei, so wird er wohl mit Schwefelsäure behandelt, um das Zink als Zinkvitriol in Lösung zu bringen und als solchen zu gewinnen, während der bleihaltige Rückstand auf Blei verarbeitet wird (Sophien- und Juliushütte bei Goslar).

Die Rückstände aus den Vorlagen der Destillirgefässe sowie die Rückstände aus den Montefiore-Oefen, welche sämmtlich im Wesentlichen aus Zinkoxyd bestehen, setzt man entweder der Erzbeschickung für die Destilliröfen zu oder man verarbeitet sie für sich in den oberen Röhrenreihen der belgischen Oefen.

Die Rückstände aus den Destillirgefässen (Röhren und Muffeln) enthalten 1 bis 10 % Zink. Sie werden in manchen Fällen einer Aufbereitung unterworfen, wobei man neben einem zinkreichen Product noch einen Theil unzersetzter Reductionskohle und, wenn die Beschickung bleihaltig war, auch Blei gewinnt. Die zinkreichen Aufbereitungsproducte werden der Erzbeschickung für die Destilliröfen zugetheilt.

Der sog. Ofengalmei (zinkoxydhaltige Ansätze aus den Oefen von der Zugutemachung zinkhaltiger Blei-, Kupfer-, Silber- und Eisenerze) wird gleichfalls nach vorgängiger Zerkleinerung in geeigneten Verhältnissen der Erzbeschickung zugesetzt.

Die zinkhaltigen Krätzen werden in gleicher Weise behandelt oder zusammen mit Zinkstaub und Rückständen der Vorlagen und Destillirgefässe der Destillation unterworfen.

Zinkhaltige geröstete Silbererze werden in der nämlichen Weise behandelt wie die gebrannten bzw. gerösteten Zinkerze.

Die Legirungen des Zinks mit Blei und Silber bzw. Gold erhält

Digitized by Google

man bei der Gewinnung des Silbers aus dem Werkblei mit Hülfe von Zink. Aus diesen Legirungen gewinnt man das Zink durch Erhitzen derselben bis über den Siedepunkt des Zinks in aus einem Gemenge von Thon und Graphit bestehenden Retorten und Auffangen des verflüchtigten Zinks in Vorlagen. Diese Art der Zinkgewinnung ist bei der Silbergewinnung mit Hülfe von Zink Bd. I, S. 550 des Näheren dargelegt.

Die Erzeugnisse des Reductionsprozesses.

Die Erzeugnisse des Reductionsprozesses sind: Zink, Zinkstaub und Rückstände aus den Vorlagen und Destillirgefässen.

Das Raffiniren des Zinks.

Das Zink, wie es aus den Vorlagen der Destilliröfen ausgezogen oder abgestochen wird oder wie es aus den Tropfkammern der alten schlesischen Oefen als festes Tropfzink herausgenommen wird, ist nur in wenigen Fällen rein. Gewöhnlich enthält es noch erhebliche Mengen von Blei und Eisen, sowie mechanisch eingeschlossene Verunreinigungen. Da hierdurch seine Walzbarkeit beeinträchtigt wird, so muss das zum Auswalzen bestimmte Zink nach Möglichkeit von diesen Körpern befreit werden. Ein Raffiniren dieses Zinks, des sog. Werkzinks oder Rohzinks, durch oxydirendes Schmelzen desselben, wie es beim Silber, Kupfer und Blei stattfindet, würde bei der grossen Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff nicht zum Ziele führen. Wohl aber lässt sich die Reinigung des Zinks durch langsames Umschmelzen desselben und längeres Stehenlassen im geschmolzenen Zustande erreichen. In diesem Falle scheiden sich die mechanisch eingeschlossenen Verunreinigungen, welche leichter als das Zink sind, auf der Oberfläche des Metallbades ab und können mit einem Theile entstandenen Zinkoxyds als Krätzen entfernt werden, während sich Blei, soweit es nicht mit dem Zink legirt ist, und Eisen in Folge ihrer höheren specifischen Gewichte zu Boden setzen. Von dem untersten Blei und Eisen enthaltenden Theile des Metallbades kann das gereinigte Zink durch Abschöpfen entfernt werden oder man kann diesen untersten Theil mit Hülfe einer archimedischen Schraube aus dem Metallbade herausschapfen.

Das Zink nimmt je nach der Temperatur verschiedene Mengen von Blei auf. Roessler und Edelmann fanden, dass dasselbe bei 650° 5,6 % Blei aufnimmt. Bei seinem Schmelzpunkt legirt es sich mit 1,5 % Blei. Dieser Betrag lässt sich daher durch Absetzenlassen nicht aus dem Zink entfernen. Da die meisten Zinkerze bleihaltig sind, so wird man daher trotz des Raffinirens stets ein bleihaltiges Zink erhalten.

Das Werkzink, welches man im festen Zustande erhält, wie es bei den alten schlesischen Zinköfen der Fall ist und früher bei den englischen

Digitized by Google

Zinköfen der Fall war, muss, wenn es in Formen gegossen werden soll, vorher umgeschmolzen werden. Bei diesem Umschmelzen, welches in Kesseln aus Gusseisen oder Thon geschieht, scheiden sich die Verunreinigungen des Zinks aus. Zur Beförderung der Ausscheidung derselben wird das geschmolzene Zink von Zeit zu Zeit umgerührt. Die an die Oberfläche des Metallbades tretenden Krätzen (Zinkasche), welche ein Gemenge der ausgeschiedenen mechanischen Verunreinigungen mit Zinkoxyd und Zink darstellen, werden mit einer durchlöcherten Kelle abgeschöpft. Das Zink wird schliesslich in eiserne Formen gegossen; der untere bleireiche Theil des Metallbades wird für sich ausgeschöpft.

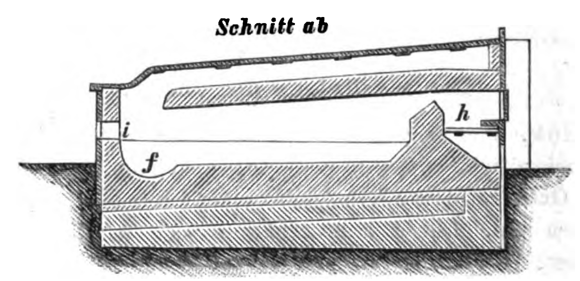


Fig. 142.

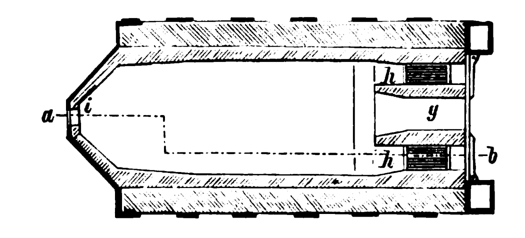


Fig. 143.

Die gusseisernen Kessel besitzen den Nachtheil, dass sie Eisen in das Zink führen und dasselbe dadurch spröde machen.

Grundsätzlich wendet man zum Raffiniren des Zinks Flammöfen mit Thonsohle an, wie es beispielsweise auf den grösseren Hüttenwerken von Oberschlesien der Fall ist, deren Zink 1,75 bis 2,25 % Blei enthält.

Die Einrichtung eines derartigen Ofens ist aus den Figuren 142 und 143 ersichtlich[1]). Die geneigte rinnenförmige Sohle ist aus magerem Thon hergestellt und auf das Mauerwerk des Ofens aufgestampft. Dieselbe endigt in einem Sumpf f. g ist die Einsetzthüre, durch welche das zu schmelzende Zink in den Ofen geschoben wird. h sind die Roste. i ist eine Oeffnung, durch welche das gereinigte Zink ausgeschöpft wird. Die

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1873, S. 290.

Digitized by Google

Flamme durchzieht den Ofen der Länge nach und steigt dann über dem Sumpfe in die Höhe, um nach der Esse zu ziehen. Man lässt sie gewöhnlich noch Räume umspülen, in welchen das auszuwalzende Zink vorgewärmt wird.

Eine andere Ofenconstruction mit nur einem Roste ist aus der Fig. 144 ersichtlich. R ist der Rost; s ist die Thonsohle; t der Sumpf; u ist das Schöpfthor; v der Fuchs. w sind die von der Flamme umspülten Kammern zum Vorwärmen der Zinkbarren und Zinkbleche. k ist der zur Esse z führende Canal. Am Fuchsende des Ofens befindet sich eine in das Metallbad tauchende Scheidewand, um die Luft von dem letzteren abzuhalten. Die Oeffnung zum Einsetzen des Zinks in den Ofen befindet sich seitlich von der Feuerbrücke an der einen langen Seite des Ofens.

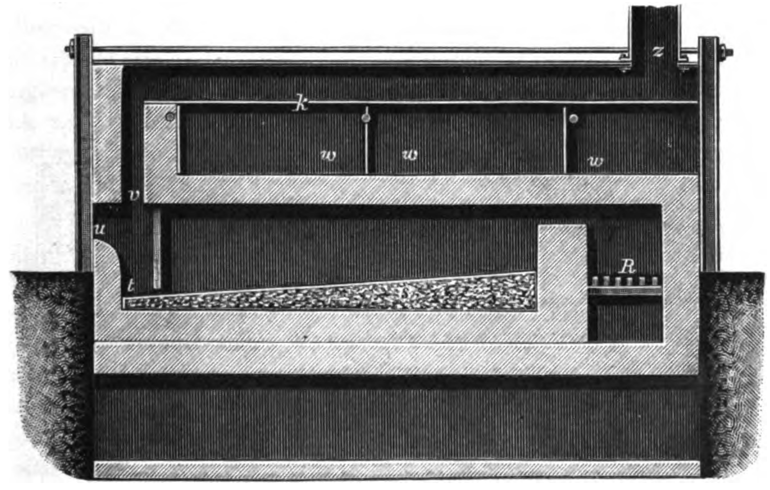


Fig. 144.

Der Heerd hat eine Länge von 4,70 m und eine Breite von 2 m. Der tiefste Punkt des Heerdes liegt 0,50 m unter der Schöpföffnung. In einem derartigen Ofen, welcher 28 bis 30 t Zink fasst, können in 24 Stunden 9 bis 10 t Zink bei einem Aufwande von 900 kg Steinkohlen raffinirt werden.

Der dem erstgedachten Ofen ähnliche Ofen auf Hohenlohehütte bei Kattowitz, welcher auf den meisten Hüttenwerken von Oberschlesien in Anwendung steht, ist in den Figuren 145, 146 und 147 dargestellt. Fig. 145 stellt einen Längsschnitt, Fig. 146 einen Horizontalschnitt und Fig. 147 einen Querschnitt des 6 m langen und 3,2 m breiten Ofens dar. r r sind die beiden Roste des Ofens. Zwischen denselben befindet sich der nach der Heerdsohle hin geneigte Canal k, in welchen das zu raffinirende Zink eingesetzt wird. Dasselbe gelangt, sobald es eingeschmolzen ist, auf die geneigte Sohle des Heerdes und fliesst auf der letzteren in

Digitized by Google

den Sumpf S. Die Feuergase durchziehen vom Roste aus den Ofen der Länge nach und treten dann durch die in der Decke desselben befindlichen Oeffnungen o in Fuchscanäle, aus welchen sie in die Esse E gelangen. Dieser Ofen fasst 30 t Zink.

Das Einschmelzen des Zinks muss, um eine Oxydation desselben zu vermeiden, bei möglichst niedriger Temperatur und allmälich geschehen. Die Flamme muss nach Möglichkeit reducirend gehalten werden. Wenn der Ofen seine volle Füllung geschmolzenen Zinks (20 bis 30 t) erhalten hat, was nach 2 bis 3 Tagen der Fall ist, beginnt man mit dem Ausschöpfen des Zinks und setzt ebensoviel Zink nach als ausgeschöpft wird, nämlich 9 bis 10 t in 24 Stunden. Aus dem stets auf dem gleichen

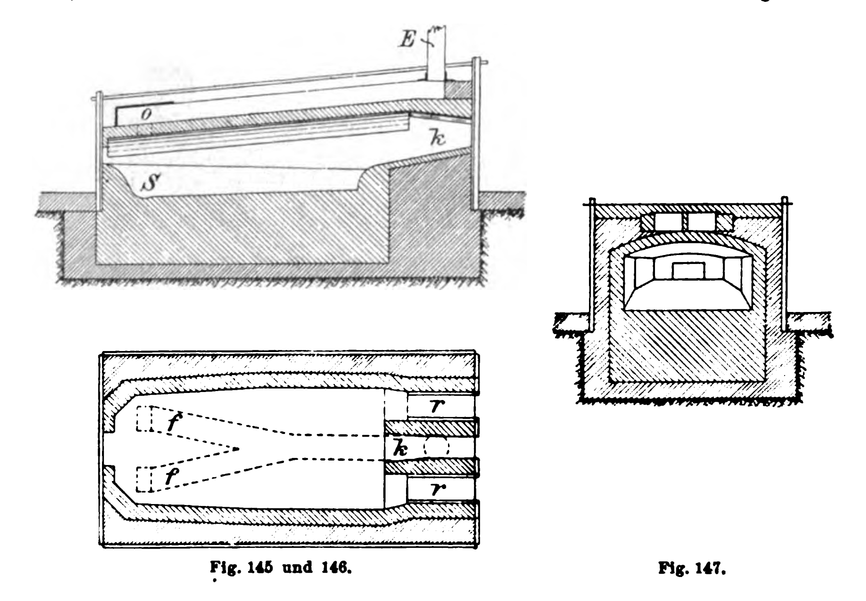


Fig. 145 und 146. Fig. 147.

Niveau erhaltenen Metallbade setzt sich zuerst das Blei ab, dann folgt das Eisen, welches mit dem Zink und einem Theile Blei eine strengflüssige Legirung bildet und schliesslich das Zink. Mit Hülfe eines Gezähstücks lassen sich das Zink, das Hartzink und das Blei deutlich von einander unterscheiden. Senkt man nämlich eine mit den Händen an dem einen Ende festgehaltene Eisenstange langsam in das Metallbad des Ofens, so fühlt sich die Masse in der Schicht von geschmolzenem Zink weich an; bei weiterem Einsenken fühlt sich die Masse hart an, etwa wie zergehendes Eis; es ist dies die Schicht von Hartzink; schliesslich gelangt man wieder in eine weiche Schicht von geschmolzenem Blei. Auf der Oberfläche scheiden sich die mechanischen Verunreinigungen, welche ein geringeres specifisches Gewicht als das Zink besitzen, aus. Das Ausschöpfen des Zinks geschieht nach der Entfernung der Krätzen von dem Metallbade mit möglichst dünnen, gusseisernen Kellen. Es wird in Barrenform ge-

Digitized by Google

gossen. Die Barren müssen, wenn das Zink gewalzt werden soll, heiss gehalten werden (130°). Die Menge der Krätzen beträgt bei gutem Betriebe nicht über $1\frac{1}{2}$% des eingesetzten Zinks. Ist die Temperatur zu hoch, so bildet sich auf der Oberfläche des Metallbades ein Gemenge von Zinkoxyd und flüssigem Zink, das sog. verbrannte Zink. Zur Ausscheidung von Antimon und Arsen aus dem Zink schlägt L'hôte[1]) den Zusatz von Chlormagnesium beim Umschmelzen zu, welches die gedachten Metalle als Chloride entfernen soll. Richards (Amerik. Patent 448802) empfiehlt zur Ausscheidung der Verunreinigungen aus dem Zink den Zusatz von Aluminium zu dem geschmolzenen Metall. Die Verunreinigungen (ausser Blei) sollen sich hierbei an der Oberfläche ausscheiden.

Von Zeit zu Zeit, gewöhnlich einmal in der Woche, muss das im Sumpfe angesammelte blei- und eisenhaltige Zink (Bodenzink) aus demselben entfernt werden. In diesem Falle wird entweder zuerst das gesammte im Ofen vorhandene Zink und dann das bleihaltige Zink (Bodenzink) ausgeschöpft oder man lässt das Metallbad im Ofen und holt das Bodenzink mit Hülfe eines mit einer archimedischen Schraube versehenen Rohres oder mit Hülfe eines im Boden mit einem Loche versehenen Eisencylinders oder mit Hülfe eines zu Anfang des Betriebes in den Ofen eingesetzten am unteren (offenen) Ende ausgezackten Thoncylinders aus dem Ofen. Das letztere Verfahren gestattet einen continuirlichen Betrieb des Raffinirens und ist dem ersteren vorzuziehen. Der erstgedachte Apparat zum Herausholen des Bleis besteht aus einem eisernen Rohr (Gehäuse), in welchem sich eine archimedische Spirale befindet. Das Rohr hat in seinem oberen Theile ein Ansatzrohr, durch welches die geschmolzenen Massen abfliessen können, während es an seinem unteren Ende Füsse hat. Die Spirale kann mit Hülfe einer Kurbel gedreht werden. Setzt man den Apparat durch eine besondere Oeffnung im Ofen in den Sumpf desselben und dreht die Kurbel, so steigt das Bodenzink in dem Rohre empor und fliesst durch das Ausgussrohr ab. Dieser Apparat steht beispielsweise in Lipine in Anwendung. Der zweite Apparat ist ein an seinem Boden mit einem Loch versehener Cylinder. Das Loch ist durch Lehm verschlossen. Senkt man den Cylinder in den Sumpf des Ofens und öffnet das Loch im Boden, so steigt das Bodenzink bzw. Blei in dem ersteren in die Höhe und wird aus demselben herausgehoben. Der dritte Apparat stellt ein unten ausgezacktes Rohr aus feuerfestem Thon mit offenem Boden dar. Dasselbe wird, ehe sich Blei auszuscheiden beginnt, in den Ofen gestellt und verbleibt während der ganzen Betriebszeit in demselben. Das Blei gelangt durch die Auszackungen in das Rohr und wird, sobald es eine gewisse Höhe erreicht hat, aus demselben ausgeschöpft. Ein derartiger Apparat steht beispielsweise auf Paulshütte und Wilhelminenhütte in Oberschlesien in Anwendung.

---

[1]) Compt. rend. 98. p. 1491

Digitized by Google

Der Steinkohlenverbrauch beim Raffiniren beträgt $7\frac{1}{2}$ bis 10% vom Gewichte des umgeschmolzenen Zinks.

In Lipine schmilzt man in 24 Stunden 9 t Rohzink mit $2\frac{1}{2}$% Bleigehalt um und erhält ein raffinirtes Zink mit 0,5% Bleigehalt. In Hohenlohe-Hütte schmilzt man in 24 Stunden 10 t Rohzink (alle 12 Stunden 5 t) mit 3 bis 4% Blei um und erhält raffinirtes Zink mit 98,87% Zink, 1,07% Blei, 0,02% Eisen und 0,04% Schwefel. Die Verunreinigungen des Zinks verschiedener Hüttenwerke sind aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

Südwestliche Missouri-Hütten nach Pack.

	I.	II.
Pb	0,0701	0,0061
Fe	0,7173	0,2863
As	0,0603	0,0590
Sb	0,0249	—
Cu	0,1123	0,0013
S	0,0035	0,0741
Si	0,0346	0,1374
Kohle	0,1775	0,0016

Hütte Birkengang bei Stolberg.

Pb	1,460
Fe	0,022

	Le high (New-Yersey).	Passaic Works (New-Yersey).	Bethlehem (Pennsylvania).
Zn	99,378	—	—
Cu	0,530	—	—
Pb	—	0,027	—
Fe	0,041	0,020	0,0405
Cd	0,078	—	—
Si	—	—	0,2390

Cilli (Steiermark).

Pb	0,3239
Fe	0,0253

Oberschlesien.

	I. Georgshütte	II. Georgshütte	III. Reckehütte
Pb	1,4483%	1,7772%	1,1921%
Fe	0,0280 -	0,0280 -	0,0238 -
Cd	0,0245 -	—	—
Cu	0,0002 -	—	0,0002 -
Ag	0,0017 -	Spur	0,0007 -
Sb	—	Spur	Spur
Bi	—	—	Spur
S	Spur	0,0020 -	Spur

Digitized by Google

Sagorhütte (Oesterreich).

	I.	II.
Pb	0,633 %	0,541 %
Fe	0,032 -	0,010 -
Cd	0,054 -	—
Cu	Spur	—
Ag	Spur	—
As	—	—
Sb	—	Spur
Bi	—	—
S	Spur	—

Johannisthal (Krain).

Pb	0,536
Cd	0,069
Fe	0,018

Das reinste Zink ist das sog. Bertha spelter, welches zu Pulaski Va (Vereinigte Staaten von Nord-Amerika) aus Erzen hergestellt wird, welche 47,61 % Zinkoxyd, 29,37 % Kieselsäure, 9,23 % Eisenoxyd und Thonerde, 4,54 % Calciumcarbonat, 2,07 % Magnesiumcarbonat und 8,23 % Wasser enthalten. Dasselbe enthält[1]) 99,981 % Zink, 0,019 % Eisen und nur Spuren von Blei und Schwefel.

Das Bodenzink, welches grössere Mengen von Blei und Eisen enthält, wird entweder der Destillation oder der Elektrolyse unterworfen oder es wird an Silberhütten zum Ausziehen des Silbers aus silberhaltigem Blei abgegeben.

Die zinkhaltigen Krätzen (Zinkasche) werden bei der Zink-Destillation der Beschickung zugesetzt. Aus denselben lässt sich ein grosser Theil Zink (bis 60 %) aussaigern, wenn man dieselben vor dem Ausziehen aus dem Ofen mit Salmiak bestreut oder wenn man dieselben im Flammofen nach der Entfernung des Zinks aus demselben mit Salmiak (auf 200 kg = $^1/_2$ kg Salmiak) umrührt.

Der Zinkstaub (poussière) ist, wie schon erwähnt, staubförmiges Zink, welchem gewisse Mengen von Zinkoxyd, Cadmium, Blei, Arsen, Antimon und von sonstigen aus der Beschickung der Zink-Destilliröfen verflüchtigten Körpern beigemengt sind. Der Gehalt an Zinkoxyd schwankt in weiten Grenzen, je nachdem die Zinkdämpfe verbrannt worden sind oder nicht und je nachdem der Zinkstaub längere oder kürzere Zeit an der Luft gelegen hat, welche letztere auf fein zertheiltes metallisches Zink oxydirend einwirkt. Nachstehende Analysen geben die Zusammensetzung verschiedener Arten von Zinkstaub an.

[1]) Moxham, Engin. and Min. Journ. Nov. 25. 1893.

Digitized by Google

	Borbeck b. Essen.	Carondelet-Werke in Missouri.
Zn	97,82	29,899
Zn O	—	57,740
Fe	0,16	2,052
Pb	0,23	Spur
Cu	—	Spur
Cd	} 0,08	—
As		0,321
Sb	—	0,372
S	—	0,026
Kohle	—	1,221
Unlösl. Rückstand	—	9,608

	Anfangs-Poussière[1]) von Theresienhütte bei Laurahütte (O.-Schl.).		Durchschnitts[2])-Poussière von Silesiahütte (O.-Schl.).
Zn	80,00	} 86,684 Zn	84,463
Zn O	8,324		4,888
Cd	1,651		2,654
Pb	2,018		4,276
Fe_3O_4	1,022		0,903
Al	0,200		—
Mn	1,815		—
CaO	2,804		2,464
MgO	0,675		0,239
Rückstand	1,020		0,120
(mit Kohle)	0,230		—

Zinkstaub der Sammelcanäle von Silesia-Hütte (Lipine).[3])

Zn O	54,45	= 43,72 Zn
Cd O	3,62	= 3,17 Cd
Pb O	12,34	= 11,50 Pb
SO_3	3,85	
F_2O_3 und Rückstand	25,72	

Der Zinkstaub von den Hütten der v. Giesche'schen Erben in Ober-Schlesien, wie er aus Flugstaubcanälen, welche mit der Kleemann'schen Vorlage in Verbindung standen, gewonnen wurde, zeigte nach Kosmann[4]) die nachstehende Zusammensetzung:

[1]) Kosmann, Preuss. Minist.-Zeitschr. 1883. S. 234.
[2]) Kosmann l. c.
[3]) Kosmann l. c.
[4]) Preuss. Zeitschr. 1883. S. 236.

Digitized by Google

ZnO	88,20
CdO	1,46
PbO	4,44
SO_3	4,12
Mn_3O_4	0,05
Rückstand und Fe_2O_3	1,50

Der aus dem Gasstrome der Dagner'schen Vorlage auf dem Wege desselben nach der Esse durch eingespritztes Wasser in Canälen, Thürmen und Kammern niedergeschlagene Flugstaub enthält nach Steger (Zeitschr. d. Oberschl. B-. u. H.-Ver. 1885. S. 222):

ZnO	66 — 94 %
CdO	1,68 — 7,11 -
PbO	3,70 — 4,29 -
Fe_2O_3.	0,50 — 3,87 -
Sand	1,16 — 3,45 -

Die Verhüttung des Zinkstaubs ist S. 184 dargelegt worden. Enthält er Cadmium in gewinnbarer Menge, so wird er zur Gewinnung dieses Metalles benutzt. Eine weitere Verwendung findet er unter dem Namen „Zinkgrau" als Anstrichfarbe, besonders für Eisen. Schliesslich wird er als Reductionsmittel (Reduction von Indigo, Nitrobenzol, Salpetersäure) in chemischen Fabriken und Laboratorien benutzt. Auch dient er zur Herstellung von Wasserstoff, indem man ihn mit Kalkhydrat erhitzt. Der chemische Vorgang soll nach der Gleichung

$$Zn + Ca(OH)_2 = ZnO + CaO + H_2$$

verlaufen (Schwarz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1886. 19. 1140).

Die Rückstände aus den Vorlagen der Destillirgefässe werden in der oben angegebenen Weise verarbeitet.

Die Rückstände aus den Destillirgefässen werden bei hinreichendem Zinkgehalte in der S. 186 angegebenen Weise verarbeitet, andernfalls werden sie abgesetzt. In manchen Fällen werden sie auch als Wegebaumaterial sowie zur Bereitung von Mörtel benutzt.

Versuche und Vorschläge zur Verbesserung der Zinkgewinnung auf trockenem Wege.

Die Gewinnung des Zinks in Schachtöfen.

Bei den vielen Mängeln der Zinkgewinnung, wie sie gegenwärtig ausgeführt wird, ist man von jeher bestrebt gewesen, den Destillationsprozess in thönernen Gefässen durch die Destillation in Schachtöfen zu ersetzen. Diese Bestrebungen sind aber, soweit sie sich auf die Gewinnung von compactem Zink beziehen, bisher erfolglos geblieben. Es würde zwecklos sein, die zahllosen Versuche und Vorschläge, welche in dieser Richtung gemacht sind — beispielsweise von Dyar, Rochaz, Shear, Duclos, Schmelzer,

Digitized by Google

Swindell, Broomann, Lesoinne, Adrien, Müller und A. Lencauchez (B.- u. H. Ztg. 1862, S. 324), Gillon (B.- u. H. Ztg. 1881, S. 6), Clerc (B.- u. H. Ztg. 1877, S. 83), Kleemann (D.R.P. 14497), Keil (D.R.P. 15922), Westmann (D.R.P. 19127), Glaser (D.R.P. 48449) — hier des Näheren zu erörtern. Sie sind sämmtlich, wie die neuesten von Hempel[1]) ausgeführten gründlichen Versuche dargelegt haben, an der Schwierigkeit der Condensation der Zinkdämpfe gescheitert. Es lassen sich nämlich Zinkdämpfe, welche mit grösseren Mengen indifferenter Gase gemengt sind, nicht mehr durch Abkühlung zu flüssigem Zink verdichten. Das Zink scheidet sich in diesem Falle staubförmig aus. Nun sind aber bei Anwendung von Schachtöfen zur Zinkgewinnung die Verbrennungsgase (Kohlenoxyd und Stickstoff) mit dem bei der Reduction des Zinkoxyds entstandenen Kohlenoxyd und mit den Zinkdämpfen gemengt. Die Zinkdämpfe sind daher derartig verdünnt, dass sie sich bei der Abkühlung nicht zu einer Flüssigkeit verdichten lassen, sondern in der Gestalt eines feinen Staubes in den Gasen zurückbleiben. Auch bei Anwendung hoch erhitzter Luft zur Verbrennung der Koks im Schachtofen wird in diesem Verhalten der Zinkdämpfe, wie Hempel[2]) nachgewiesen hat, nichts geändert.

Bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft und Technik müssen daher alle Bestrebungen zur Herstellung von compactem Zink in Schachtöfen als aussichtslos bezeichnet werden.

Das staubförmige Zink oxydirt sich leicht in Berührung mit der Luft und wird daher immer gewisse Mengen von Zinkoxyd enthalten, wie es bei dem oben betrachteten Zinkstaub, der sog. poussière, der Fall ist. Auch ist die Oxydation eines Theiles Zink durch im Ofen vorhandene Kohlensäure sowie durch Wasserdampf nicht zu vermeiden. Durch Anwendung eines Ueberschusses von Brennstoff sowie von Beschickungen und Brennstoffen, welche weder Wasser noch Kohlensäure enthalten, sowie durch Anwendung von Erzen, welche frei von Eisenoxyd sind (welches letztere schon in der oberen Hälfte des Ofens durch Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlensäure reducirt wird) und durch Anwendung erhitzter Luft lässt sich indess dieser Uebelstand erheblich beschränken, wie dies ja auch bei der Destillation des Zinks in Gefässen der Fall ist.

Wenn es nun auch nicht möglich ist, im Schachtofen compactes Zink herzustellen, so lässt sich doch in demselben Zinkoxyd und, wie Hempel nachgewiesen hat, auch staubförmiges, nur verhältnissmässig geringe Mengen Zinkoxyd enthaltendes Zink gewinnen. Man hat daher im Schachtofen ein Mittel, zinkreiche Zwischenerzeugnisse für die Destillation in Retorten herzustellen. In dieser Hinsicht dürfte der Schachtofen, besonders was die Herstellung von staubförmigem Zink anbetrifft, zu weiteren Versuchen ermuthigen.

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, No. 41 u. 42.

[2]) l. c.

Digitized by Google

Nach den Versuchen von Hempel[1]) ist es möglich, im Schachtofen bei Anwendung von erhitztem Wind einen an Zink sehr reichen Zinkstaub zu erhalten und denselben mit Hülfe von Gascentrifugen aus den Gasen niederzuschlagen. Durch Druck lässt sich dieser Zinkstaub auf ein geringes Volumen zusammenpressen und dadurch vor Oxydation schützen. Aus dem so behandelten Zinkstaub kann das Zink sowohl durch Abdestilliren ohne Zusatz von Kohle, als auch mit Hülfe der Elektrolyse gewonnen werden.

Hempel unterwarf den verdichteten Zinkstaub der Destillation ohne Zusatz von Kohle und erhielt $^2/_3$ vom Gewichte desselben als metallisches Zink von grosser Reinheit. Der Rückstand enthielt Zinkoxyd sowie das im Schachtofen mit dem Zink verflüchtigte Blei, Silber, Kupfer etc. an Sauerstoff und Schwefel gebunden.

Als Beschickung für den Schachtofen verwendete Hempel Zinkkoks, hergestellt durch Glühen von 1 Th. Zinkoxyd, 3 Th. Kohle und 0,05 Th.

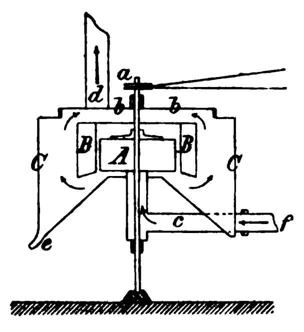


Fig. 148.

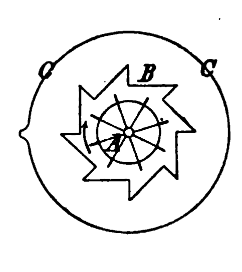


Fig. 149.

gebranntem Kalk in einer Retorte und Erkaltenlassen der zusammengebackenen Masse unter Luftabschluss.

Der Schachtofen war mit einem eisernen Winderhitzer versehen und nach Art des Sefström'schen Ofens eingerichtet.

Die Gase mit den Zinkdämpfen gelangten aus der Gicht des Schachtofens in ein eisernes Rohr, in welchem sie auf 30° abgekühlt wurden. Das Absaugen der Gase aus dem Ofen sowohl als auch die Abscheidung des Zinkstaubes aus denselben geschah durch eine Gascentrifuge, deren Einrichtung aus den Figuren 148 und 149 ersichtlich ist. Dieselbe bestand aus dem achtflügligen Rade A, welches durch den Schnurlauf a und eine Transmission mit Hülfe einer Dampfmaschine in Umdrehung versetzt werden und 1000 bis 3000 Umdrehungen in der Minute machen konnte.

Das Flügelrad bewegte sich in einem gezackten Gehäuse B, welches seinerseits in den weiten Cylinder C eingesetzt war. Das Gehäuse war nach unten offen, nach oben dagegen geschlossen.

---

[1]) l. c.

Digitized by Google

Der Cylinder C war nach unten conisch geschlossen und oben mit einem abnehmbaren Deckel b versehen.

Die zinkhaltigen Gase traten durch das Rohr c in den Apparat ein, in welchem der Staub durch die Centrifugalkraft gegen die Zacken des Einsatzes B geschleudert wurde und dann in den conischen Theil des Gehäuses C herabfiel, von wo er durch den Ansatz e entfernt werden konnte. Durch das Rohr d traten die Gase aus und gelangten noch in einen Sack, in welchem der Rest des Zinkstaubes zurückgehalten wurde, so dass die aus dem Sacke austretenden Gase vollständig frei von Staub waren. Der Kohlensäuregehalt der austretenden Gase, welcher bekanntlich mit zunehmender Temperatur im Ofen abnimmt und bei Weissglut gegen 1 % beträgt, war vor dem Gichten der Zinkkoks auf 0,7 % heruntergezogen worden und bewegte sich während der dreistündigen Dauer des Destillirens zwischen 1,8 und 4 % des Gasgemenges.

Der erhaltene Zinkstaub enthielt 72 bis 90 % Zink. Der Zinkstaub oxydirt sich leicht an der Luft und würde, wenn man ihn im staubförmigen Zustande in Röhren oder Muffeln destilliren wollte, den Zusatz von Kohle zur Reduction des Zinkoxyds und eine hohe Temperatur bei der Destillation erfordern. Um die Oxydatien zu verhüten, wurde er zu Stücken zusammengepresst. Nach den von Hartig[1]) ausgeführten Versuchen wurde er bei einem Drucke von 30 Atm. auf 13,3 % seines Volumens gebracht, bei 100 Atm. auf 10 %, bei 200 Atm. auf 8,7 % des ursprünglichen Volumens. Hiernach würde, da ein Druck von 100 Atm. leicht mit Schrauben, Kniehebeln oder hydraulischen Pressen hervorgebracht werden kann, ein Zusammenpressen des Zinkstaubes auf $^1/_{10}$ seines ursprünglichen Volumens ohne Schwierigkeiten ausführbar sein. Aus dem so zusammengepressten Zinkstaub erhielt Hempel bei der Destillation ohne jeglichen Zusatz von Kohle $^2/_3$ vom Gewichte desselben als sehr reines metallisches Zink.

Bei der Verarbeitung einer Beschickung, welcher Eisenoxyd und silberhaltiges Blei zugesetzt war, erhielt Hempel einen Zinkstaub von 80 % Zinkgehalt, welcher alles Blei und Silber enthielt. Das Eisen wurde als Regulus von Weisseisen erhalten. Die im Ofen verbliebene Schlacke enthielt 58,3 % Kieselsäure, 10,4 % Thonerde, 8 % Eisenoxyd, 15 % Kalk, 1 % Zink und 1,8 % Schwefel. Auch dieser Zinkstaub wurde gepresst und dann ohne Zusatz von Kohle der Destillation unterworfen. Man erhielt $^2/_3$ vom Gewichte desselben an reinem Zink und einen Rückstand, welcher die nachstehende Zusammensetzung zeigte:

SiO_2	41,6
Fe_2O_3	2,93
CaO	0,6
Zn	33,6
S	8,1
$PbS + Ag_2S$	1,05.

1) l. c.

Ueber die Elektrolyse des gepressten Zinkstaubes liegen Versuche nicht vor. Derselbe würde sich zu löslichen Anoden formen lassen und da das Zink grösstentheils im metallischen Zustande vorhanden ist, bei seiner Lösung eine erhebliche Menge von Energie in den Stromkreis führen und daher nur eine geringe Spannung des Stromes erfordern.

Auf Grund der gedachten Versuche schlägt Hempel die Gewinnung des Zinks aus Erzen, welche neben Blei und Silber grössere Mengen von Zink enthalten und welche durch Aufbereitung nicht in Zinkerze einerseits und in Blei- und Silbererze andrerseits zerlegt werden können, vor. Der Prozess soll in die nachstehenden drei Operationen zerfallen:

1. Die Herstellung des Zinkstaubes im Schachtofen;
2. das Pressen des erhaltenen Zinkstaubes und
3. die Destillation oder elektrische Raffination des gepressten Zinkstaubes.

Das Erz soll nach vorgängigem Brennen oder Rösten zusammengesintert oder, falls backende Kohle zur Verfügung steht, ohne Sinterung

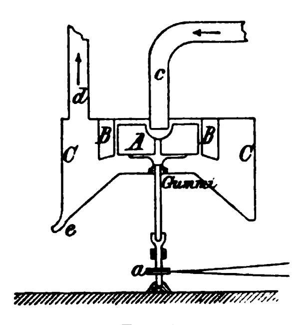


Fig. 150.

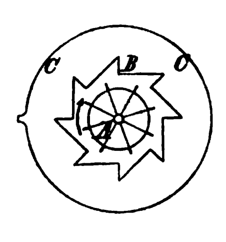


Fig. 151.

mit der zu verkokenden Kohle zusammengemahlen und dann verkokt werden. Ist das Erz stark eisenhaltig, so muss das Eisen vorher reducirt werden, weil andernfalls, wie es im Eisenhochofen der Fall ist, die Zinkdämpfe im oberen Theile des Ofens durch die hier vorhandene Kohlensäure wieder oxydirt werden würden.

Die aus dem Ofen austretenden, nach der Entfernung der Zinkdämpfe aus denselben im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Stickstoff bestehenden Gase sollen zur Erhitzung des Windes und event. zum Heizen der Destilliröfen und zum Betrieb der Maschinen dienen.

Bei ihrem Austritt aus dem Ofen gelangen die Gase zuerst in durch Luft gekühlte Eisenröhren, in welchen sie auf 50° abgekühlt werden und gleichzeitig einen Theil Zinkstaub fallen lassen. Alsdann treten sie in eine oder in mehrere hintereinander aufgestellte Gascentrifugen, welche letzteren sie der Reihe nach durchlaufen und in welchen fast der gesammte noch in ihnen enthaltene Zinkstaub abgeschieden wird. Hempel schlägt für die Gascentrifugen die nachstehende aus den Figuren 150 und 151 er-

Digitized by Google

sichtliche Construction vor. A ist das Flügelrad, B der gezackte Einsatz, C die Sammeltrommel. Der Antrieb des Rades erfolgt von unten. Am zweckmässigsten würde das Rad, wie es bei Centrifugen üblich ist, in einem beweglichen Lager mit Gummiring zu führen sein. Sollte eine zu grosse Umdrehungsgeschwindigkeit des Rades zur Abscheidung alles Staubes in den Centrifugen erforderlich sein, so würden event. noch Sackfilter hinter demselben anzubringen sein, um die letzten Spuren von Zinkstaub auszuscheiden.

Im Interesse der Vermeidung der Bildung von Zinkoxyd soll der Betrieb des Ofens so geführt werden, dass der Kohlensäuregehalt der Austrittsgase 4 % nicht überschreitet.

Die Pressung des Zinkstaubes soll in zwei Operationen bewirkt werden. Zur ersten Pressung soll man sich einer Einrichtung bedienen, in welcher mit Hülfe einer Spindel mit steiler Schraube schnell ein Druck von 10 bis 20 Atmosphären zu erreichen ist. Der letzte Druck soll in einer hydraulischen Presse gegeben werden.

Die Destillation des in die Form von Cylindern gepressten Zinkstaubes soll in Röhren erfolgen, die nur um ein Geringes weiter sind als die Zinkstaub-Cylinder.

Obwohl die Vorschläge Hempels bis jetzt noch nicht zur Ausführung im Grossen gelangt sind und ökonomische Ergebnisse derselben nicht vorliegen, so verdienen dieselben doch volle Beachtung.

Für Erze mit grösseren Mengen von Blei und Silber dürfte die Ausführung auf Schwierigkeiten stossen, da man im Schachtofen einerseits flüssiges silberhaltiges Blei und eine grössere Menge von Zink enthaltender Schlacke, andererseits einen grössere Mengen von Blei enthaltenden Zinkstaub erhalten würde, dessen Verarbeitung in Retorten schwierig ist.

Die Gewinnung von Zinkoxyd bzw. eines Gemenges von Zink und Zinkoxyd in Schachtöfen stösst nicht auf technische Schwierigkeiten, wenn die Bildung von Kohlensäure bei der Verbrennung des Brennstoffs durch Einblasen eines Ueberschusses von Luft in den Ofen begünstigt wird und wenn sich überhaupt überschüssige Luft in dem Ofen befindet. Auch bei stark eisenhaltigen Beschickungen wird die Bildung von Kohlensäure dadurch veranlasst, dass Eisenoxyd schon bei schwacher Rothglut durch Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlensäure zu Eisen reducirt wird. Das Zink wird in diesen Fällen in dem unteren Theile des Ofens durch die Kohle aus den Erzen reducirt. Durch überschüssige Luft sowohl wie (in dem oberen Theile des Ofens) durch Kohlensäure werden die emporsteigenden Dämpfe wieder oxydirt. Dieser Fall tritt beispielsweise beim Verschmelzen von zinkischen Eisen-, Blei-, Kupfer- oder Silbererzen in Oefen von verhältnissmässig geringer Höhe ein. Dass die Reduction des Zinks hierbei ohne Schwierigkeit verläuft, ergiebt sich aus der weiter unten dargelegten Herstellung von Zinkweiss direct aus den Erzen. Es ist er-

Digitized by Google

forderlich, den Zinkstaub abzukühlen und aus den indifferenten Gasen durch Flugstaubcanäle und Filtrir-Vorrichtungen auszuscheiden.

Von den zur Herstellung von Zinkoxyd patentirten Schachtöfen ist, soweit dem Verfasser bekannt, kein einziger zur practischen Ausführung gelangt. Das zur Reduction bestimmte Zinkoxyd wird bisher nur als Neben-Erzeugniss bei der Verhüttung zinkhaltiger Eisenerze (Franklinit) in Schachtöfen, sowie bei der Herstellung von Zinkweiss in Oefen mit Wetherill'schen Rosten gewonnen (siehe Gewinnung von Zinkweiss).

Als Beispiel eines patentirten Schachtofens für die Gewinnung von Zinkoxyd aus Erzen sei der Ofen von Harmet[1]), welcher indess gleichfalls nicht zur practischen Anwendung gelangt ist, angeführt.

Der Ofen (Figur 152) besitzt eine verschlossene Gicht a. Durch die im obersten Theile des Ofens befindlichen Düsen T_1 und T_2 sowie durch die über der Sohle des Ofens befindliche Düse T tritt heisse Luft in denselben ein. Das aus den Erzen reducirte Zink entweicht dampfförmig durch die Canäle i in die Kammern D, wo es durch kalte und feuchte Luft, welche durch die Düsen t eintritt, völlig oxydirt und dann als Zinkoxyd in Kammern aufgefangen werden soll. Die vom Zink befreiten Rückstände sollen vor der Düse T zu einer Schlacke zusammenschmelzen und aus dem Ofen fliessen. Für die Herstellung von metallischem Zink, wobei sich indess die oben angeführten Schwierigkeiten entgegenstellen, sollen die Oefen höher sein. Die Zinkdämpfe sollen in diesem Falle mit einer gewissen Spannung, welche den Zutritt der atmosphärischen Luft ausschliesst, durch mit Holzkohlen gefüllte Kammern und dann in Condensatoren geleitet werden. Aus den oben angeführten Gründen wird man auch hier nur Zinkstaub erhalten.

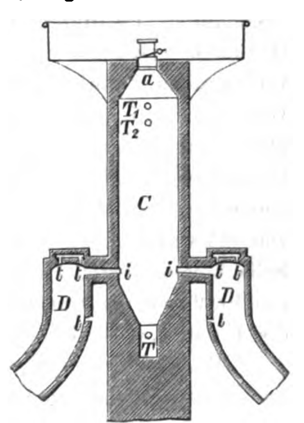


Fig. 152.

Zur Herstellung von Zinkoxyd sind die weiter unten (siehe Zinkweiss) beschriebenen Oefen mit Wetherill'schem Roste besser geeignet als die Schachtöfen.

In der neuesten Zeit ist von **Biewend** der Schachtofen zur Zerlegung von Zinkblende durch Eisen (D. R. P. No. 81358 vom 7. August 1894) vorgeschlagen worden. Das Eisen soll entweder in metallischer Form zugesetzt oder aus zugeschlagenen Oxyden desselben reducirt werden. Als Brenn- bzw. Reductionsmaterial (für Eisenoxyd) sollen Koks oder Holzkohle angewendet werden. Das ausgeschiedene dampfförmige Zink soll bei hoher Temperatur (800°) in mit glühen-

[1]) D. R. P. No. 11197.

Digitized by Google

den Koks oder Kohlen gefüllte Condensatoren geleitet und in denselben zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, während das bei der Zerlegung des Schwefelzinks gebildete Schwefeleisen und die aus der Brennstoff-Asche und den Beimengungen der Zinkblende gebildete Schlacke (ein Calcium-Aluminiumsilicat) in geschmolzenem Zustande aus dem Ofen abgelassen werden sollen. Aus dem Schwefeleisen kann durch Röstung Eisenoxyd hergestellt und nach vorgängiger Reduction zur Zerlegung neuer Mengen von Schwefelzink verwendet werden. Die in den Condensatoren von dem Zink geschiedenen aus Stickstoff und Kohlenoxyd bestehenden Gase sollen als Brennstoff benutzt werden.

Die Möglichkeit der Zerlegung des Schwefelzinks durch Eisen im Schachtofen ist durch die Verhüttung zinkblendehaltiger Eisensteine in Hochöfen erwiesen. Da die ausgeschiedenen Zinkdämpfe aber auch im vorliegenden Falle durch indifferente Gase (Stickstoff und Kohlenoxyd) verdünnt sind, so ist es fraglich, ob selbst bei Anwendung eines mit glühenden Kohlen gefüllten Condensators das Zink sich zu zusammenhängenden Massen verflüssigen lässt. Dass die Verflüssigung des Zinks in einem gewissen Maasse zu ermöglichen sein dürfte, ist durch die Gewinnung von flüssigem Zink in dem sog. Zinkstuhle der früheren Unterharzer Schachtöfen (beim Verschmelzen zinkhaltiger Bleierze) erwiesen. Sollte die Verflüssigung des Zinks nicht angängig sein, so würde man sich auf die Herstellung zinkreicher Zwischenerzeugnisse verlegen müssen.

Bis jetzt sind Versuche in grösserem Maassstabe mit diesem Verfahren noch nicht gemacht worden.

Die Gewinnung des Zinks in Flammöfen.

Die Gewinnung des Zinks in Flammöfen ist wiederholt versucht worden, hat aber stets zu ungünstigen Ergebnissen geführt, weil man in Folge der oxydirenden Einflüsse in diesen Oefen (durch Luft und Kohlensäure) niemals Metall, sondern stets Zinkoxyd erhielt.

Brackelsberg (D.R.P. vom 27. August 1893) will die Oxydation des Zinks dadurch vermeiden, dass er ein Gemenge von Erzklein und Kohlen zu Briquettes formt, die letzteren in dem Erhitzungsraum eines Flammofens, welcher durch Generatorgas geheizt wird, zu Pfeilern aufschichtet, und die Zwischenräume zwischen denselben mit Steinkohlenbriquettes oder sonstigem kohlenstoffhaltigen Brennmaterial anfüllt. Das Generatorgas wird durch Druck- oder Zugluft verbrannt. Die Feuergase ziehen durch bei der Aufstellung der Briquettes ausgesparte senkrechte Canäle von oben nach unten in den unter dem Erhitzungsraume des Ofens befindlichen Condensationsraum für das Zink und dann in den Generator eines zweiten Ofens. Durch die Feuergase werden die Briquettes auf die Reductionstemperatur des Zinks gebracht. Durch den Ueberschuss von Kohlenstoff im Ofen wird die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt. In

Digitized by Google

dem Condensationsraum für das Zink sind durch Wasser gekühlte, mit Schamott überzogene Metallkörper angebracht.

Das Zink soll sich in flüssiger Form auf dem Boden des Condensators ansammeln und zeitweise abgestochen werden.

Ueber die Anwendung dieses Ofens ist bisher nichts bekannt ge worden. Wenn auch die Oxydation des Zinks vermieden werden sollte, so sind doch die Zinkdämpfe durch die Verbrennungserzeugnisse der Generatorgase und den Stickstoff der Luft in hohem Maasse verdünnt, so dass auf die Gewinnung von flüssigem Zink nicht zu rechnen sein dürfte. Man wird, wie bei der Gewinnung des Zinks in Schachtöfen, Zinkstaub erhalten.

Die Herstellung von flüssigem Zink in Flammöfen muss daher als aussichtslos bezeichnet werden. Man wird in denselben nur zinkreiche Zwischenerzeugnisse gewinnen können.

Vorschläge zur Verbesserung der Condensation der Zinkdämpfe bei Ausführung der Destillation in Gefässen.

Bekanntlich ist bei der gegenwärtigen Art der Zinkgewinnung die Condensation der Zinkdämpfe der schwächste Theil dieses Prozesses. Der grössere Theil der Zinkverluste rührt daher, dass ein Theil der Zinkdämpfe in der Vorlage überhaupt nicht zur Condensation gelangt und dass ein anderer Theil derselben wegen zu geringer Spannkraft gegenüber dem Atmosphärendruck nicht aus der Retorte ausgetrieben wird, sondern beim Räumen derselben verbrennt. Die Condensation der Zinkdämpfe vollzieht sich in den engen Temperaturgrenzen zwischen 415° nach unten und 550° nach oben. Ist die Temperatur der Vorlage, in welcher die Condensation erfolgt, unter 415°, so geht das Zink aus dem dampfförmigen Zustande (analog der Reifbildung) direct in den festen Zustand über und bildet einen feinen Staub, welcher von den indifferenten Gasen zum Theil fortgerissen wird; ist die Temperatur der Vorlage dagegen über 550°, so entweichen die Zinkdämpfe uncondensirt aus derselben.

Diese unvollkommene Condensation beruht auf der Unmöglichkeit, die Temperatur der gegenwärtig angewendeten kleinen Vorlagen, welche in Folge ihres engen Zusammenhanges mit dem Ofen jede Temperaturschwankung desselben mitzumachen gezwungen sind, regeln zu können.

Das Zurückbleiben von Zinkdämpfen in der Retorte am Ende der Destillation ist durch die gegenwärtige Art der Verbindung von Retorte und Vorlage bzw. durch die dadurch hervorgerufene Unmöglichkeit, die Dämpfe mit Hülfe von Essenzug aus der Retorte in die Vorlage treiben zu können, verursacht.

L. Lynen in London[1]) hat nun anstatt der gegenwärtig angewendeten

[1]) Zinkdestillation mit gemeinsamer Condensationskammer. L. Lynen, London, 1893. (Gedruckt bei Aug. Siegle. 30 Lime Street.)


Digitized by Google

Vorlagen eine mehreren Oefen gemeinsame Condensationskammer construirt, welche die gedachten Uebelstände vermeiden soll.

Die Einrichtung derselben ist aus den Figuren 153, 154 und 155 ersichtlich. Es sind hier zwei Condensationskammern b vorhanden, um welche sich 4 mit eigener Feuerung versehene Einzelöfen so gruppiren, dass eine Condensationskammer zwischen je zwei Einzelöfen liegt. Die Oefen besitzen Gasfeuerung und je drei übereinanderliegende Reihen von Muffeln a. Dieselben werden an durchlochte Verbindungssteine d anluttirt, so dass die Zinkdämpfe an der hinteren Seite der Muffeln durch den Hohl-

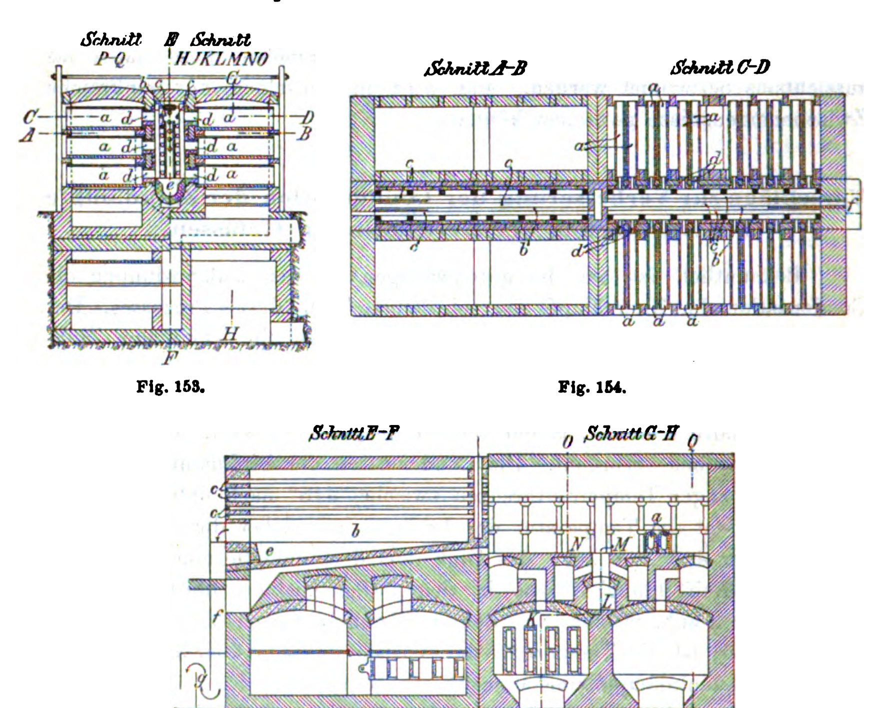


Fig. 153. Fig. 154.

Fig. 155.

raum dieser Verbindungssteine in den gemeinsamen Condensator ziehen. Der letztere besitzt einen Sumpf e, aus welchem das Zink abgestochen werden kann. In dem Condensator bleibt stets ein Zinkbad von einer bestimmten Höhe zur Regelung der Temperatur vorhanden. Zur Regelung der Temperatur sind ferner eine Reihe von Röhren c im Condensator vorhanden, durch welche Luft durchgelassen werden und so abkühlend auf den Condensationsraum einwirken kann. Der Condensator steht durch den Canal f mit Flugstaubcanälen g und mit einer Flugstaubkammer in Verbindung, welche zum Auffangen des gebildeten Zinkstaubes dient. Aus der Flugstaubkammer gelangt der Strom der indifferenten Gase in eine an die-

Digitized by Google

selbe angeschlossene Esse. Infolge der Aneinanderschaltung von Retorten, Condensator, Flugstaubkammer und Esse ist man in der Lage, die am Ende der Destillation in der Retorte verbliebenen Zinkdämpfe unter geringem Zuge aus der Retorte in den Condensator saugen zu können.

Durch die Mauerstärke der Condensatorwandungen, durch das Zinkbad am Boden des Condensators und durch die Durchleitung von Luft durch die Leitungsröhren im Falle einer Ueberhitzung des Condensators soll man in der Lage sein, die Temperatur im Condensator innerhalb der erforderlichen Grenzen halten zu können. Das Zinkbad dient nicht allein zur Regelung der Temperatur, sondern befördert die Condensation auch noch durch Oberflächenattraction. Schliesslich dient es auch noch zur Abscheidung des Bleis auf dem Boden des Condensators und bildet so gewissermaassen einen Raffinirofen.

Am Schlusse der Destillation soll das System unter leisem Zug arbeiten, um die letzte Spur von Zinkdampf aus der Retorte abzusaugen. Da in diesem Falle Luft in die Retorte eingelassen werden muss, so dürfte ein Theil der Zinkdämpfe in Zinkstaub verwandelt werden.

Die Vorschläge von Lynen dürften grosse Beachtung verdienen. Ueber die Ausführung derselben ist bisher nichts bekannt geworden.

Vorschläge zur Verbesserung des Materials und der Gestalt der Gefässe.

Steger[1]) hat vorgeschlagen, den mit einer Summe von Mängeln behafteten Thon durch Magnesia zu ersetzen und aus Ziegeln von diesem Materiale festliegende Muffeln zu mauern, welche bei Weitem grösser sind als die gegenwärtig für die Zinkdestillation angewendeten Gefässe.

Die Magnesia leitet nach Steger die Wärme $2^1/_2$ bis 3 mal besser als der Thon, ist undurchdringlich für Zinkdämpfe, bedeutend fester als der Thon und hält die höchsten Temperaturgrade aus.

Die Einrichtung des in der Abhandlung von Steger abgebildeten Destillirofens ist aus den Figuren 156 und 157 ersichtlich, von welchen die erste den Längenschnitt, die zweite den Querschnitt des Ofens darstellt.

a sind 3 aus Magnesiaziegeln gemauerte Retorten mit gewölbter Decke und gewölbtem Boden. Zwischen den einzelnen Retorten befinden sich Züge d, in welchen die Heizgase durch zugeführte erhitzte Luft verbrannt werden. Die Heizgase (Generatorgase) steigen aus dem Generator in die Canäle c, aus welchen sie durch Schlitze in die Züge d gelangen. Die Verbrennungsluft wird in der Retorte W vorgewärmt und tritt dann in die Züge d. Die verbrannten Gase ziehen durch Schlitze in den senkrechten Canal e, gelangen am oberen Ende desselben in den Zug f und dann in den Essencanal g. Hiernach werden sowohl die Sohlen als auch

[1]) Steger, Preuss. Minist.-Zeitschr. 1894, S. 163.

Digitized by Google

die Decken der Destillirgefässe vollständig von der Flamme der Heizgase umspült.

Das Beschicken bzw. Entleeren der Gefässe geschieht an der hinteren Seite derselben. Die Gefässe endigen daselbst in den senkrechten Canal p. Die beim Beschicken und Entleeren entweichenden Gase und Dämpfe ziehen in diesem Canale nach oben, während die Destillationsrückstände (Räumasche) nach unten fallen. Die Vorlagen i befinden sich an der Vorderseite der Gefässe in einem senkrechten Canale h, an dessen hinteres Ende die Destillirgefässe gasdicht angeschlossen sind.

Ueber die Abmessungen der Gefässe sind Angaben nicht gemacht. Die Grösse und Wandstärke derselben soll man aus der Wärmeleitungsfähigkeit der Magnesiamasse, aus den Wärmewirkungen der Feuerzüge und aus der Durchwärmungsfähigkeit des Beschickungsmaterials berechnen.

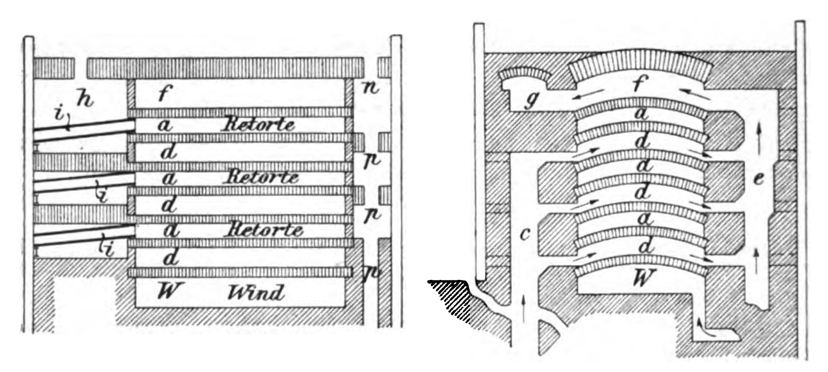


Fig. 156. Fig. 157.

Die von Steger hauptsächlich geltend gemachten Vorzüge der Magnesiagefässe sind die grössere Haltbarkeit derselben, geringere Zinkverluste beim Betriebe, Anwendbarkeit des Beschickungsmaterials in feinster Korngrösse, Wegfall des Auswechselns der Retorten, längere Haltbarkeit der Vorlagen und grössere Abmessungen derselben, schnelleres Beschicken und Entleeren der Gefässe, bei Weitem leichtere und gesundere Arbeit beim Betriebe.

Hinsichtlich der Haltbarkeit der Magnesiagefässe ist Steger der Ansicht, dass dieselben mehrere Jahre aushalten. Die Muffeln und Röhren aus Thon dagegen halten im Durchschnitte nur 40 Tage aus und man verbraucht auf 100 kg Erz gegen 0,03 Stück schlesische Muffeln bzw. 1,3 Stück belgische Röhren.

Der Steger'sche Ofen ist auf den Namen seines Compagnons, des Fabrikbesitzers Francisci in Schweidnitz patentirt (D.R.P. 76285, Belgisches Patent 107606, Englisches Pat. 23979, Oesterreich. Pat. 44/3256, Amerikan. Pat. 526808).

Mit diesem Ofen werden zur Zeit Versuche in Schlesien angestellt.

Digitized by Google

Die zuerst angewendeten Magnesiasteine zeigten sich sehr empfindlich gegen Temperaturwechsel.

Dieser Mangel soll aber nach Mittheilungen von Dr. Steger gegenwärtig beseitigt sein.

Ein abschliessendes Urtheil über den gedachten Ofen lässt sich erst auf Grund der Ergebnisse eines längeren Betriebes desselben fällen, wie sie gegenwärtig noch nicht vorliegen.

Die Gewinnung des Zinks auf dem vereinigten trockenen und nassen Wege.

Eine directe Herstellung des Zinks auf nassem Wege ist desshalb nicht thunlich, weil das Zink aus seinen Lösungen durch die bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Metalle nicht als Metall ausgeschieden werden kann. Sieht man von der Ausscheidung des gedachten Metalls aus seinen Lösungen auf elektrometallurgischem Wege ab, so lassen sich auf nassem Wege nur Verbindungen des Zinks herstellen, aus welchen das Zink auf trockenem Wege ausgeschieden werden muss. Der nasse Weg der Zinkgewinnung kann daher nur als Hülfsprozess des trockenen Weges in Betracht kommen, indem man das Zink aus Erzen und Hüttenerzeugnissen in wässrige Lösungen überführt und aus den letzteren Verbindungen des Zinks gewinnt, welche in Zinkoxyd verwandelt werden.

Die Reduction des Zinkoxyds zu Zink erfolgt dann auf trockenem Wege.

Der vereinigte trockene und nasse Weg der Zinkgewinnung hat sich indess bis jetzt für die definitive Einführung als zu theuer herausgestellt. Man hat das Zink aus armen Erzen und aus Hüttenerzeugnissen durch Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Carnallit, durch chlorirende Röstung und Auslaugen des gebildeten Chlorzinks in wässrige Lösung gebracht und dasselbe als Zinksulfat bzw. Chlorzink, Zinkoxydammoniak, kohlensaures Zinkoxydammoniak erhalten.

Aus der Sulfatlösung hat man durch Eindampfen derselben und Glühen des erhaltenen Zinksulfats Zinkoxyd unter Entbindung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefliger Säure und Sauerstoff hergestellt. Das so erhaltene Zinkoxyd liess sich gut in Muffeln auf Zink verarbeiten. Bisher hat man indess auf diese Weise noch nicht Zinkoxyd in grossem Maassstabe hergestellt.

Parnell[1]) schlägt vor, Zinksulfat durch Behandlung gerösteter Zinkoxyd enthaltender Erze mit Hülfe von Schwefelsäure zu gewinnen, die Sulfatlösung bis zur beginnenden Verdickung einzudampfen, darauf Schwefel-

[1]) Kärnthner Zeitschr. 1881, S. 32.

zink in die Masse einzurühren und das Gemenge in einem Muffelofen zu glühen. Hierbei soll sich unter Entweichen von Schwefliger Säure, welche letztere zur Gewinnung von Schwefelsäure zu benutzen ist, Zinkoxyd bilden nach der Gleichung:

$$3 ZnSO_4 + ZnS = 4 ZnO + 4 SO_2.$$

Diese Reaction dürfte indessen nur unvollkommen vor sich gehen, da es nicht gelingt, das gesammte Zink in Zinkoxyd zu verwandeln.

Eine Anwendung hat daher der Parnell'sche Vorschlag auch nicht gefunden.

Nach einem Vorschlage von W. Marsh soll man aus Zinksulfatlauge Zinkhydroxyd durch Magnesia ausfällen. Dieses Verfahren kann aber wegen des hohen Preises der Magnesia keine Anwendung im Grossen finden.

Durch Glühen von Zinksulfat mit Kohle erhält man im Grossen nur eine ungenügende Bildung von Zinkoxyd.

Aus dem Chlorzink, wie es erhalten wird durch Behandlung Zinkoxyd oder Zinkcarbonat enthaltender Körper mit Salzsäure, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Carnallit, durch Röstung von Zinkblende mit Kochsalz lässt sich Zinkoxyd auf billige Weise nur durch Behandlung der betreffenden Lösungen mit Kalkmilch gewinnen. Hierbei erhält man aber ausser Zinkoxyd bzw. Zinkhydroxyd auch Zinkoxychlorid.

Auch diese Art der Gewinnung von Zinkoxyd hat sich als ungeeignet für den Grossbetrieb herausgestellt.

Von den Ammoniaksalzen besitzen die Carbonate des Ammoniums[1]) die grösste Lösungsfähigkeit für das Zinkoxyd der Erze und Hütten-Erzeugnisse. Dieselben besitzen auch eine erheblich grössere Lösungsfähigkeit als Ammoniakliquor. Am meisten geeignet haben sich Lösungen mit 7 bis 8% Ammoniak und 7 bis 8% Kohlensäure erwiesen. Durch Abdestilliren des Ammoniaks und des grösseren Theiles der Kohlensäure lässt sich das Zink als ein basisches Carbonat ausscheiden, während das Lösungsmittel bis auf eine gewisse Menge Kohlensäure, welche zu ersetzen ist, regenerirt wird. Das basische Zinkcarbonat lässt sich durch Glühen in Zinkoxyd verwandeln.

Dieser Weg ist für die Gewinnung des Zinks aus armen Erzen zu kostspielig und hat nur zur Entfernung des Zinkoxyds aus silberhaltigen Hütten-Erzeugnissen Anwendung gefunden.

Ist hiernach der vereinigte trockene und nasse Weg der Zinkgewinnung für die Gewinnung des Zinks aus armen Erzen aus den angeführten Gründen nicht über das Versuchsstadium hinausgelangt, so ist er doch in solchen Fällen zur definitiven Anwendung gelangt, in welchen es sich nicht um die Gewinnung von metallischem Zink, sondern um die Trennung des Zinks von anderen werthvollen Metallen oder Metall-Verbindungen und um die Gewinnung desselben als Neben-Erzeugniss in der Form von ver-

[1]) Schnabel, Preuss. Zeitschr. Bd. XXVIII.

Digitized by Google

käuflichen Verbindungen desselben (Zink-Vitriol, Chlorzink, basisches Zink-Carbonat, Zinkweiss) sowie um die Gewinnung von Zinksalzen aus zinkhaltigen Abfällen (Flugstaub etc.) handelt.

Ob und inwieweit er als Hülfsprozess des trockenen Weges zur Herstellung zinkreicher Verbindungen aus zinkarmen Erzen oder Hütten-Erzeugnissen in der Zukunft Anwendung finden kann, entzieht sich gegenwärtig noch der Beurtheilung.

Stahl[1]) hat durch eine Reihe von Versuchen ermittelt, inwieweit das in Kiesabbränden enthaltene Zink durch chlorirende Röstung in Chlorzink übergeführt wird und welche Antheile von Zink bei dieser Art der Röstung verdampfen. Das Zink befindet sich in den Abbränden als Schwefelzink, als Sulfat und Oxyd. Es gelang nicht, das Zink der Kiesabbrände mit 7 bis 11% Zink durch eine einmalige chlorirende Röstung vollständig in Chlorzink zu verwandeln, auch nicht bei Zusatz von Pyrit, welcher die Sulfatbildung wesentlich befördert. Dagegen war die Chlorirung des Zinks eine nahezu vollständige, wenn die einmal gerösteten und dann ausgelaugten Abbrände einer zweiten chlorirenden Röstung unter Zusatz von Pyrit unterworfen wurden.

Es verdampften bei der Röstung nur 2 bis 3,5% Zink in der Form von Chlorzink, welches letztere in Condensationsthürmen wieder aufgefangen wurde.

Die Gewinnung des Zinks auf elektrometallurgischem Wege.

Die Gewinnung des Zinks auf elektrometallurgischem Wege ist neueren Datums.

Bis jetzt ist nur die Gewinnung des Zinks auf nassem Wege der Gegenstand fortgesetzter eifriger Versuche gewesen und ist in der That in einigen Fällen zur definitiven Anwendung in grossem Maassstabe gelangt.

Die Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege durch Elektrolyse geschmolzener Verbindungen des Metalles ist bis jetzt noch nicht zur Anwendung in grossem Maassstabe gelangt, obwohl es auch hier an Vorschlägen nicht gefehlt hat.

Wir haben daher zuerst die elektrolytische Gewinnung des Zinks auf nassem Wege und dann die Vorschläge zur elektrolytischen Gewinnung des Metalles auf trockenem Wege zu betrachten.

Die elektrolytische Gewinnung des Zinks auf nassem Wege.

Soweit bekannt, beschäftigten sich zuerst mit derselben gegen Ende der siebziger Jahre Luckow in Deutz und zu Anfang der achtziger Jahre Letrange in Paris, ohne dass die Versuche derselben von Erfolg begleitet

[1]) B.- u. H. Ztg. 1894 S. 1.

Digitized by Google

gewesen wären. Es gelang nicht, das Zink in compacten schmelzbaren Massen zu erhalten, sondern dasselbe fiel schwammförmig aus. Das schwammförmige Zink (Zinkschwamm) lässt sich nicht zusammenschmelzen, sondern verbrennt bei der zum Schmelzen des Zinks erforderlichen Temperatur. Dieser Fall tritt auch beim Verschmelzen von zusammengepresstem Zinkschwamm sowie beim Eintränken desselben in ein Zinkbad ein. Dabei ist die zur Zerlegung des Elektrolyten erforderliche Spannung des Stromes im Bade eine vergleichsweise hohe ($2^1/_2$ bis 4 Volt).

Wenn auch über die Ursachen der Ausscheidung des Zinks in schwammförmiger Gestalt zur Zeit noch verschiedene Ansichten bestehen, so ist man doch durch fortgesetzte Versuche gegenwärtig dahin gekommen, mit Hülfe der Elektrolyse im Grossen compactes reines Zink, welches sich gut umschmelzen lässt, zu gewinnen.

Für die Gewinnung des Zinks aus eigentlichen Zinkerzen ist die Elektrolyse indess wegen der hohen Kosten — hervorgerufen durch den grossen Aufwand an elektrischer Energie und die Anwendung besonderer Maassregeln zur Erzielung eines compacten Zinkniederschlages — bis jetzt noch nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

Wohl aber hat sie Anwendung gefunden zur Gewinnung des Zinks aus Erzen, welche dasselbe nicht als Hauptmetall enthalten und deren Werth durch die Entfernung des Zinks aus denselben erhöht wird (zinkhaltige Kies-Abbrände), sowie zur Scheidung des Zinks von Metallen, mit welchen dasselbe legirt ist bzw. zum Raffiniren des Zinks. Auch kommt sie zur Abscheidung des Zinks aus zinkhaltigen Blei-Silber-Erzen, aus welchen sich das Zink durch Aufbereitung nicht vollständig und nicht ohne erhebliche Verluste an beiden Metallen, besonders an Silber, entfernen lässt, sowie zur Abscheidung des Zinks aus zinkhaltigen Silbererzen in Frage.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass sie beim Vorhandensein sehr wohlfeiler motorischer Kraft (Wasserkraft) für die Zugutemachung von eigentlichen Zinkerzen, besonders wenn dieselben einen gewinnbaren, von den Zinkhütten nicht bezahlten Silbergehalt besitzen, mit Vortheil Anwendung finden kann.

Die Bildung des schwammförmigen Zinks tritt sowohl in neutraler als auch in schwach saurer Lösung, sowohl bei Anwendung löslicher als auch bei Anwendung unlöslicher Anoden ein. Als Ursachen werden die moleculare Veränderung des Zinks durch Wasserstoff, durch Wasserstoff und Zinkwasserstoff, die Bildung von Zinkoxyd, die Verunreinigung des Elektrolyts durch fremde Metalle, die Bildung von Haloidsäuren und Oxychloriden angenommen.

Kiliani fand bei seinen Versuchen[1]), die Bedingungen für die Abscheidung von compactem Zink aus Lösungen von Zinkvitriol zu er-

[1]) B.- u. H. Ztg. 1883. S. 251.

Digitized by Google

mitteln, dass auch bei Anwendung löslicher Anoden bei geringer Stromdichte eine Gasentwicklung eintrat und dass hierbei das Zink schwammig ausfiel, dass hingegen bei grossen Stromdichten, so lange die Lösungen nicht stark verdünnt waren, keine Gasentwicklung stattfand, und dass das Zink fest und glänzend ausfiel.

Er fand ferner, dass bei Anwendung stark verdünnter Lösungen unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff das Zink stets schwammförmig ausfiel und zwar sowohl bei schwachen Strömen als auch bei starken Strömen.

Bei geringen Stromdichten schied sich aus den verdünnten Lösungen ausser Zink auch Zinkoxyd ab. So schied sich aus einer einprocentigen Lösung selbst bei einer Spannung von 17 Volt Zinkoxyd ab, wenn nur 0,0755 mg Zink in der Minute auf ein qcm Kathodenfläche niedergeschlagen wurden.

Die Ergebnisse der Versuche von Kiliani[1]) sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die Versuche beziehen sich auf eine Zinkvitriollösung von 1,38 spec. Gewicht bei Anwendung löslicher Anoden aus Zinkblech. Die Kathoden bestanden gleichfalls aus Zinkblech.

Die in mg Zink pro Minute und 1 qcm Polfläche angegebene Stromdichte ist durch Borchers[2]) in Ampère pro qm umgerechnet und in der zweiten Vertical-Columne aufgeführt worden. Wie sich aus der Tabelle ergiebt, wurden die Zinkniederschläge fest und weiss, wenn auf 1 qcm Polfläche in der Minute 3 mg Zink ausgeschieden wurden.

Stromdichte in mg Zink pro Minute und 1 qcm Polfläche	Ampère per qm	Gasentwicklung in cc auf 1,5 g niedergeschlagenes Zink	Beschaffenheit des Niederschlages
0,0145	7	2,40	Stark schwammig.
0,0361	18	2,27	desgl.
0,0755	38	0,56	desgl.
0,3196	158	0,43	Der Beschlag wird dichter, nur an den Rändern ist er noch schwammig.
0,6392	316	0,33	Noch leicht abwischbar.
3,7274	1843	—	Sehr fest und weissglänzend, an den Rändern knospenartig auswachsend.
38,7750	19181	—	

Aus einer zehnprocentigen Lösung erhielt Kiliani die besten Niederschläge bei Stromdichten von 0,4 bis 0,2 mg Zink.

Hiernach sind übermässig grosse Stromdichten — bis 1843 Ampère per qm — erforderlich, um einen compacten Zinkniederschlag zu erzeugen.

[1]) B.- u. H. Ztg. 1883. S. 251.

[2]) Borchers, Elektro-Metallurgie Braunschweig 1891. S. 96.

Digitized by Google

Nahnsen[1]) ermittelte bei Versuchen, die passenden Stromdichten und Temperaturen für die Abscheidung von dichtem Zink aus Zinkvitriollösungen festzustellen, dass primärer Wasserstoff (entwickelt durch Zusatz von Schwefelsäure zur Zinkvitriollösung, bei Anwendung von Zinkplatten als Anoden des Stromes), welcher in grosser Menge an der Kathode abgeschieden wurde, das Zink nicht schwammig machte und nahm desshalb als Ursache des Schwammigwerdens lediglich die Bildung von Zinkoxyd an. Der gleichzeitig mit den schwammigen Niederschlägen an der Kathode auftretende Wasserstoff ist nach ihm secundärer Natur, hervorgerufen durch die Einwirkung des abgeschiedenen Zinks auf das Lösungswasser.

Nahnsen stellte ferner Versuche über die Beschaffenheit des Zinkniederschlages bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen an. Dieselben wurden mit Zinksulfatlösungen, deren spec. Gewicht bei $+18^0 = 1,0592$ bzw. 1,1233; 1,1925; 1,2710; 1,3543; 1,4460 betrug, mit löslichen Anoden (Zinkplatten) von je $^1/_2$ qdcm Grösse angestellt. Die Ergebnisse derselben sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Der Zinkniederschlag ist bei der Stromdichte und bei der Temperatur der Elektrolyten:

Stromdichte	Temperatur des Elektrolyten			
Amp./qm	$+0,97^0$	$+10,68^0$	$+20,72^0$	$+30,47^0$
9,99	fest	schwammig	schwammig	—
49,22	fest	beginnend schwammig	schwammig	—
98,26	fest	fest	beginnend schwammig	schwammig
146,40	—	fest	fest	beginnend schwammig
195,80	—	fest	fest	fest

Andere Zinksalze zeigen nach Nahnsen ähnliche Beziehungen zwischen Temperatur und Stromdichte, aber die Grenz-Stromdichten und Temperaturen sind von denen der Sulfate verschieden. So gab eine Zinknitratlösung mittlerer Concentration bei 100 Ampère per qm Stromdichte noch bei 0⁰ Wasserstoff-Entwicklung, während die letztere bei -12^0 nicht mehr beobachtet werden konnte.

Während Kiliani aus einer Zinksulfatlösung von 1,38 spec. Gewicht bei einer Stromdichte von 316 Amp./qm einen Zinkniederschlag erhielt, welcher „noch leicht abwischbar" war, erhielt Nahnsen bei einer Temperatur von $+30^0$ aus einer Zinksulfatlösung von annähernd gleicher Concentration bei 200 Am./qm Stromdichte einen vollkommen festen Zinkniederschlag.

[1]) B.- u. H. Ztg. 1893, S. 393.

Digitized by Google

Bei Anwendung von 500 : 1000 mm grossen Elektroden erhielt er bei einer Temperatur von + 21° schon bei einer Stromdichte von 75 Amp./qm einen untadelhaften Zinkniederschlag. Bei Anwendung von Elektroden von 1/2 bis 1 qm Fläche erhielt er bei noch weit geringeren Stromdichten gutes Zink, als sich nach den Ergebnissen der obigen mit 1/2 qdm grossen Elektroden ausgeführten Versuche hätte erwarten lassen. Die grossen, von Kiliani gefundenen Stromdichten erklärt er aus dem Umstande, dass Kiliani mit kleinen Elektroden gearbeitet hat. Den Grund für den Umstand, dass der Einfluss der Stromdichte und Temperatur auf die Beschaffenheit des Zinkniederschlages mit der Vergrösserung der Elektrodenflächen erheblich abnimmt, findet er in dem Einfluss der Ränder der Elektroden. Die Stromdichte ist an den Rändern der Elektroden grösser als in der Mitte derselben und verringert daher die durchschnittliche Gesammt-Stromdichte. Diese Verringerung soll sich umsomehr geltend machen, je kleiner die Elektroden sind.

Es fehlt bis jetzt an Versuchen, den Einfluss der Temperatur auf die Beschaffenheit des Zinkniederschlages auch für weiter nach oben liegende Temperaturen festzustellen und so zu einem richtigen Urtheil über denselben zu gelangen.

Coehn[1]) ist der Ansicht, dass die Schwammbildung durch Wasserstoffentwicklung hervorgerufen wird, und will auch bei geringer Stromdichte die Bildung dieses letzteren Körpers an den Kathoden dadurch verhindern, dass er den Strom zeitweise unterbricht. So will er bei der Elektrolyse von Zinksulfat schon bei einer Stromdichte von 50 Ampère per qm einen compacten Niederschlag dadurch erhalten, dass er den Strom in der Minute 50 mal unterbricht. Während der Unterbrechung gelangt der Strom in einem zweiten Bade zur Wirkung. Zum Umschalten des Stromes dienen besondere mechanisch betriebene Vorrichtungen.

Cowper-Coles[2]) will dichte Zinkniederschläge durch eine zeitweise (in Zwischenräumen von je 8 Minuten) Verstärkung der Stromdichte erzielen.

Hoepfner[3]) hält zur Erzielung dichter Niederschläge eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten durch rotirende Kathoden für nöthig.

Mylius und Fromm[4]) stimmen mit Nahnsen darin überein, dass die Ursache der Schwammbildung in der Bildung von Zinkoxyd oder auch von basischem Salz liegt. Sind die Bedingungen für die Bildung von Zinkoxyd nicht vorhanden, so tritt eine Schwammbildung nicht ein.

Beim Auflösen von Zinkschwamm in Quecksilber erhielten sie stets

---

[1]) D. R.P. No. 75482 von 1893.

[2]) D. R.P. 79447 von 1894.

[3]) Engl. Patent 13336 von 1893.

[4]) Zeitschr. für anorganische Chemie, Bd. IX 1895. S. 144.

Digitized by Google

einen aus Zinkoxyd oder basischem Salze bestehenden Rückstand, dessen Menge unter 1 % von dem Gewichte des Schwammes betrug.

Wenn bei der Elektrolyse einer Zinksulfatlösung Oxydationsmittel anwesend waren, so trat stets eine Bildung von Zinkschwamm ein, während beim Nichtvorhandensein derartiger Körper Niederschläge von glattem weissem Zink erhalten wurden. So zeigte eine 10 % neutrale Zinksulfatlösung beim Vorhandensein von 0,01 % Wasserstoffesuperoxyd bei einer Stromdichte von 1 Ampère auf 1 qdm schon nach 2 Minuten Schwammbildung.

Enthielt der gedachte Elektrolyt als Oxydationsmittel 0,1 % Zinknitrat, so bildete sich schon nach einer Minute ein grauschwarzer Beschlag von oxydhaltigem Zink. (Der Niederschlag enthielt Zinknitrit und bedarf noch weiterer Untersuchung.)

Es zeigte ferner eine Kathode aus Zinkblech, welche an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinöl betupft war, sogleich den Beginn der Bildung von Zinkschwamm durch das Erscheinen von grauschwarzen Flecken an den betupften Stellen. Aus einer 10 % Zinksulfatlösung, in welche Zinkoxyd eingerührt war, schlug sich auf der Zinkblech-Kathode bei einer Stromdichte von 1 Ampère auf 1 qdm fünf Minuten nach Beginn der Elektrolyse graues schwammförmiges Zink in einem Streifen längs der Oberfläche der Flüssigkeit nieder.

Durch die Gegenwart fremder Metalle im Elektrolyten wird die Oxydation des Zinks und damit die Bildung des Schwammes elektromotorisch befördert.

Obwohl Mylius und Fromm hiernach dem Zinkoxyd die Ursache des Schwammigwerdens des Zinks zuschreiben, so schliessen sie doch die Möglichkeit nicht ganz aus, dass auch der Wasserstoff bei der Bildung des Zinkschwamms mitwirkt. Nach der Ansicht derselben kann sich aus sauren Zinksulfatlösungen kein Zinkschwamm ausscheiden.

Die von Mylius und Fromm ausgeführten Versuche beziehen sich auf lösliche Zinkanoden.

Ashcroft fand durch eine grosse Reihe von Versuchen, dass die Bildung von schwammförmigem Zink immer mit der Entwickelung von Wasserstoff verbunden war, dass Zinkoxyd an den Kathoden direct nicht niedergeschlagen wurde, sondern erst in Folge der zersetzenden Einwirkung von bereits vorhandenem Zinkschwamm auf Wasser entstand. Die Bildung von schwammförmigem Zink wird in Lösungen von Zinkchlorid, welche gleichzeitig Natriumsulfat enthalten, nach Ashcroft's Versuchen vollständig durch den Zusatz gewisser Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Chlor, Chlorkalk) verhindert. Derselbe fand ferner, dass aus sauren Zinklösungen stets weniger Zink ausgefällt wird, als die Theorie angiebt (1,21 g per Stunden-Ampère), während aus basischen Salzen stets eine grössere Menge als die theoretische niedergeschlagen wird. In einigen Fällen erhielt er aus derartigen Lösungen 50 % Zink über

Digitized by Google

den theoretischen Betrag. Die Versuche dieser Art, welchen der Verfasser in London beizuwohnen Gelegenheit hatte, wurden mit heissen Lösungen von Zinkchlorid, welches mit Zinkoxychlorid gesättigt war, ausgeführt und lieferten festes glänzendes, compactes Zink. Nach 8 Stunden war die Lösung neutral geworden und musste zur Erhaltung des Niederschlages in der gedachten Beschaffenheit von Neuem mit Zinkoxychlorid gesättigt werden. Während der ersten zwei Stunden der Elektrolyse betrug der Ueberschuss des niedergeschlagenen Zinks über die theoretische Menge 49 %, während der folgenden 2 Stunden 37 %, während der folgenden 2 Stunden 14 % und während der letzten 2 Stunden nur die theoretische Menge. Bei Fortsetzung der Elektrolyse sank die Menge des niedergeschlagenen Zinks unter die theoretische Menge herab, das Zink wurde schwammig und nach verhältnissmässig kurzer Zeit wurde überhaupt kein Zink mehr ausgefällt.

Nach der Ansicht von Siemens & Halske soll das Ausfallen des Zinks in Schwammform durch geringe Mengen von Wasserstoff und Spuren von Zinkwasserstoff ($Zn\,H_2$) verursacht sein.

Zur Beseitigung dieses Uebelstandes (D. R. P. No. 66592) schlagen sie die Bindung des Wasserstoffs durch freie Halogene oder durch solche Halogenverbindungen vor, welche sich unter Bildung der betreffenden Hologenwasserstoffe mit dem Wasserstoff verbinden. Als solche Körper sollen für Zinkvitriollösung eine schwache Chlor-, Brom- oder Jodlösung oder eine schwache Lösung von freier unterchloriger oder unterbromiger Säure oder Chlor- oder Bromgas in Anwendung kommen. Auch können solche wasserlösliche Chlor- und Bromsubstitutionsproducte organischer Körper Verwendung finden, welche ihr Chlor oder Brom unter Reduction zu niederen Verbindungen an nascenten Wasserstoff abgeben, wie z. B. die wasserlöslichen Chlorhydrine des Glycerins und anderer Glykole. Bei einem Ueberschusse des Chlors in der Zinksulfatlösung bildet sich stets unterchlorige Säure nach der Gleichung:

$$2\,Zn\,SO_4 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2 = Zn\,Cl_2 + Zn\,(HSO_4)_2 + 2\,HOCl.$$

Die chemischen Vorgänge bei Zusatz der gedachten Körper sind die nachstehenden.

Freies Chlor bildet mit dem Wasserstoff des Zinkwasserstoffs sowohl wie mit dem freien Wasserstoff Salzsäure nach den Gleichungen:

$$Zn\,H_2 + Cl_2 = Zn + 2\,HCl$$
$$H + Cl = H\,Cl.$$

Da die gedachten Körper nur in sehr geringen Mengen angewendet werden, so wirkt die entstandene Salzsäure in Folge ihrer starken Verdünnung nicht lösend auf die Kathode ein.

Dagegen entwickelt die verdünnte Salzsäure aus der nach der obigen Gleichung entstandenen unterchlorigen Säuren freies Chlor nach der Gleichung:

$$H\,Cl + H\,O\,Cl = H_2\,O + Cl_2.$$

Digitized by Google

Auf Zinkwasserstoff und Wasserstoff wirkt die unterchlorige Säure (und auch unterbromige Säure) wie folgt:

$$ZnH_2 + HOCl = Zn + H_2O + HCl$$
$$H_2 + HOCl = H_2O + HCl.$$

Das bei der Einwirkung des Chlors auf Zink gebildete Zinkchlorid wird durch die an der Anode ausgeschiedene und von derselben her diffundirte Schwefelsäure unter Bildung von Salzsäure in Zinksulfat verwandelt nach der Gleichung:

$$ZnCl_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,HCl.$$

Die Salzsäure scheidet ihrerseits aus der unterchlorigen Säure wieder freies Chlor aus.

Das bei den verschiedenen Reactionen ausgeschiedene Chlor tritt stets von Neuem in der angeführten Weise in Wirkung. Das Chlor wird hiernach bei Gegenwart von unterchloriger Säure in der Lösung zum grossen Theile regenerirt.

Das bei Zusatz der gedachten Körper niedergeschlagene Zink soll compact und von silberheller Farbe sein.

Bei der Ausführung des Verfahrens ist es erforderlich, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit während des Betriebes stets eine deutliche Reaction des freien Halogens oder der activen Halogen-Sauerstoffkörper zeigt.

Mylius u. Fromm[1]) halten die angeführte Ansicht von Siemens & Halske, dass die Bildung von Zinkschwamm durch die Zerstörung des Zinkwasserstoffs in der gedachten Weise verhindert werde, für unhaltbar. Sie führen die Wirkung von Chlor, Jod, unterchloriger Säure u. s. w. lediglich darauf zurück, dass diese Körper Säurebildner sind.

Nach Borchers[2]) ist die Entstehung von Zinkwasserstoff bei der Elektrolyse von Zinksalzen nicht erwiesen. Derselbe stimmt der dargelegten Ansicht von Mylius und Fromm bei und fügt hinzu, dass er bei Anwesenheit von Schwefliger Säure, Phosphoriger und Unterphosphoriger Säure, also bei Anwesenheit von Reductionsmitteln im Kathodenraume das nämliche Resultat wie Siemens & Halske bei Anwendung von Chlor, Brom, Jod, unterchloriger Säure etc. erreicht habe.

Nach Versuchen von Nahnsen fällt das Zink schwammförmig aus, wenn die Zinksalzlösungen in grösserem Maasse durch fremde Metalle verunreinigt sind. Hierbei spielen ausser den absoluten Mengen der Metalle auch der Zinkgehalt der Lösungen und die Stromdichte eine Rolle.

Bei 100 g Zink im Liter Lauge üben nach Nahnsen 25 mg Kupfer im Liter noch keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des Nieder-

[1]) Zeitschrift für anorgan. Chemie, Bd. IX 1895. S. 144.

[2]) Elektro-Metallurgie 1896. S. 283.

Digitized by Google

schlages aus; bei 50 g im Liter tritt eine eben wahrnehmbare Gasentwickelung ein; bei 100 mg ist neben der Gasentwickelung eine Warzenbildung bemerkbar; bei 150 mg tritt die Warzenbildung früher und intensiver auf und bei 300 mg im Liter fällt das Zink schwammförmig aus.

Bei 20 g Zink im Liter Lauge treten schon bei einem Kupfergehalt von 10 mg im Liter einzelne Warzen auf, bei 50 mg bedeckt sich die ganze Elektrode mit Warzen und bei 125 mg Kupfer im Liter wird der Niederschlag schon nach 55 Minuten schwammig.

Cadmium, Silber, Arsen und Antimon sollen sich ähnlich wie Kupfer verhalten. Eisen soll die Entwickelung von Wasserstoff veranlassen und durch ausgeschiedenes Oxyd und Oxydul den Elektrolyten und die Bäder verunreinigen, aber ohne Einfluss auf die Bildung von schwammförmigem Zink sein, so lange die Menge desselben nicht übermässig gross ist. So trat nach Nahnsen die Schwammform noch nicht ein bei 20 g Zink und 2 g Eisen als Oxydulsalz im Liter Lauge, sowie bei dem nämlichen Zinkgehalt und 2,5 g Eisen als Oxydsalz im Liter Lauge.

Mylius und Fromm[1]) nehmen an, dass fremde Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern, die Bildung von Zinkschwamm veranlassen. So trat nach den Versuchen derselben bei der Elektrolyse einer 10procentigen Zinksulfatlösung, welche 0,004 % Arsen (als Ammoniumarsenit) enthielt, schon nach einer Minute die Bildung von Zinkschwamm ein.

Nahnsen schlägt vor, zuerst durch Kalk oder ähnliche Mittel sowohl das Zink als auch die fremden Metalle aus der Rohlauge auszufällen und den erhaltenen Niederschlag mit dem aus den Bädern kommenden sauren Elektrolyt zu behandeln. Der letztere passirt, nachdem er sich neutralisirt hat, eine Reihe von Gefässen, in welchen er mit Zinkstaub in Berührung kommt. Der Zinkstaub fällt die Metalle, welche elektronegativer als das Zink sind, aus, während eine äquivalente Menge Zink in Lösung geht.

Das Eisen findet sich in den neutralen oder schwach basischen Lösungen in der Regel als Ferrosalz. Dasselbe lässt sich nur nach vorgängiger Verwandlung in Ferrisalz aus der Lösung ausfällen.

Nach einem Patente der Actiengesellschaft, vormals Egestorff's Salzwerke[2]) soll man das Eisen (aus Sulfaten) durch Zusatz von Calciumcarbonat zu der Lösung und Einblasen von Luft in dieselbe entfernen können.

Ist das Eisen als Chlormetall und in nicht zu grosser Menge in der Lösung vorhanden, so empfiehlt sich zur Oxydation und Ausfällung desselben eine geringe Menge Chlorkalk. Das hierbei gebildete Chlorcalcium übt keinerlei nachtheilige Wirkung bei der Elektrolyse aus. Ist der Eisengehalt der Lösung ein sehr geringer, so lässt sich das Eisen am schnellsten durch eine Chromatlösung oxydiren und durch gleichzeitigen

[1]) l. c.
[2]) D.R.P. No. 23712.

Digitized by Google

Zusatz von Soda, Zinkoxyd oder Zinkcarbonat ausfällen. Hierbei fällt sowohl das Eisen als auch das Chrom als Hydroxyd aus, z. B. bei Zusatz von Natriumchromat und Soda nach der Gleichung:

$$6\,FeCl_3 + 2\,Na_2CrO_4 + 4\,Na_2CO_3 + 12\,H_2O = 3\,Fe_2(OH)_6 + Cr_2(OH)_6 + 12\,NaCl + 4\,CO_2.$$

Nach Pfleger (U. S. A. P. 495937 vom 19. April 1893) soll man zur Reinigung der Zinklösungen und zur Herstellung eines basischen Elektrolyten denselben vor der Elektrolyse basische Zinksalze ($ZnCl_2$, 3 ZnO oder $ZnSO_4$, 4 ZnO) zuführen. Hierdurch sollen die fremden Metalle als basische Salze, Hydrate oder Oxyde niedergeschlagen und gleichzeitig die Lösung in zinkhaltigen Anoden befindlicher fremder Metalle sowohl als auch die Bildung von schwammförmigem Zink an der Kathode verhindert werden. Wenn in Folge nicht hinreichenden Zinkgehaltes der Anode sich die basische Beschaffenheit des Elektrolyten vermindert, muss zeitweise für Ersatz des Zinkoxyds gesorgt werden.

Wie Borchers erklärt[1]), muss bei einem Gehalt der Zinksalzlösungen an Ferrosalzen vor dem Zusatz von basischen Zinksalzen eine Oxydation der Ferrosalze durch Chlorkalk, Natriumhypochlorit oder durch Chromate stattfinden.

Pertsch (D. R. P. 66 185) nimmt an, dass die Bildung des schwammförmigen Zinks bei der Elektrolyse von Chlorzinklösungen durch die Bildung von Haloidsäuren, Oxychloriden, basischen Oxychloriden und anderen noch wenig bekannten Verbindungen hervorgerufen wird. Zur Verhütung der Schwammbildung setzt er dem Elektrolyten in wässriger Oxalsäure gelöstes oxalsaures Zink zu. Bei Gegenwart dieses Salzes soll die Bildung von Chlorsäure und chloriger Säure nicht eintreten, ebenso soll eine merkliche Wasserzersetzung nicht stattfinden.

Die Wirkung des oxalsauren Zinks beruht auf der leichten Zersetzbarkeit desselben in Metall- und Säureradical. Die bei diesem Verfahren angewendete Oxalsäure geht in Folge ihrer Zersetzung durch die polarisirenden Substanzen verloren. Das Verfahren würde daher, selbst wenn es glatt verliefe, zu theuer sein.

Lindemann (D. R. P. Kl. 40 No. 81 640) hat gefunden, dass man aus Zinksulfatlösung einen compacten und vollständig reinen Zinkniederschlag erhält, wenn in derselben (durch Schwefelwasserstoff aus neutraler Zinksulfatlösung gefälltes) Schwefelzink suspendirt erhalten wird. Bis jetzt ist dieses Verfahren noch nicht zur Anwendung gelangt.

Für die exacte Lösung der Frage der Schwammbildung bleibt hiernach der Forschung noch ein weites Feld offen.

Wir haben nun zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Zinks aus Erzen,
2. die Gewinnung des Zinks aus Legirungen.

---

[1]) Jahrbuch der Elektrochemie 1895. S. 164.

Digitized by Google

1. Die Gewinnung des Zinks aus Erzen.

Bei der Gewinnung des Zinks aus Erzen stellt man grundsätzlich die Lösung des Zinks ausserhalb des Stromkreises her. Man bringt dasselbe bei den meisten der bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren als Zinksulfat bzw. als Doppelsalz des Zinksulfats, als Zinkchlorid bzw. als Doppelsalz des Zinkchlorids, als an Alkalien oder an Salze der Alkalien gebundenes Zink, als an Pflanzensäuren gebundenes Zink in Lösung und scheidet es aus den betreffenden Lösungen durch den Strom als Metall aus. Falls nicht andere Metalle an der Anode in Lösung gebracht werden sollen, ist man genöthigt, mit unlöslichen Anoden zu arbeiten. Hierdurch wird eine Gasentwicklung herbeigeführt und ein grosser Aufwand an elektrischer Energie erfordert. Dabei wirkt die Gasentwicklung auf das Schwammigwerden des Zinks hin. Man ist bemüht gewesen, diese Uebelstände durch geeignete Depolarisationsmittel und gut leitende Elektrolyte nach Möglichkeit zu beseitigen und hat in verschiedenen Fällen Erfolge erzielt. Die vorschiedenen Depolarisationsmittel sind bei den unten beschriebenen einzelnen Verfahren angegeben. Es sei hier nur ein allgemeines, von Borchers vorgeschlagenes Depolarisationsmittel, welches indessen bis jetzt noch keine practische Anwendung gefunden kat, angeführt.

Borchers[1]) will nämlich auf Grund von ihm ausgeführter Versuche den bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Sauerstoff als Oxydationsmittel für gewisse organische Verbindungen an Stelle der bis jetzt hierzu verwendeten Oxydationsmittel (Superoxyde, Permanganate, Chromsäure, Arsensäure etc.) benutzen und so die elektrolytische Metallfällung mit Oxydationsprozessen zum Vortheil beider Operationen verbinden. Als Material für die Oxydationsprozesse bringt er verschiedene Destillationsproducte des Steinkohlentheers in Vorschlag, beispielsweise die „Kresole". Dieselben lassen sich durch Mischen und Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure leicht in „Kresolsulfonsäuren" verwandeln, welche eine gute Leitungsfähigkeit besitzen und leicht löslich in Wasser sind. Bei hinreichend lange fortgesetzter Elektrolyse werden dieselben zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure oxydirt; bei rechtzeitiger Unterbrechung der Elektrolyse dagegen soll sich nach Borchers auch die ganze Reihe der theoretisch möglichen Zwischen-Oxydationsproducte herstellen lassen. Voraussetzung dieser Vereinigung der Elektrolyse mit Oxydationsprozessen ist die leichte Abscheidung des Oxydationsproductes aus der elektrolysirten Flüssigkeit. Bei mit derartigen Materialien angestellten Versuchen erhielt Borchers bei einer Stromdichte von 50 bis 60 Ampère per qm einen glänzenden und dichten Zinkniederschlag. Die Aufrechterhaltung der gedachten Stromdichte erforderte, je nach dem Zinkgehalt des Elektrolyten, eine Stromspannung von 1,5 bis 2 Volt. Bei Stromdichten bis zu 150 Amp. per qm und bei einer anfänglichen

[1]) l. c. S. 98.

Digitized by Google

Spannung von 3 Volt erhielt Borchers zwar noch gutes Zink, aber es trat bald eine Erwärmung des Bades und damit ein derartiges Steigen der Spannung ein, dass die Arbeit unvortheilhaft wurde.

Die Menge des Zinks, auf welche bei der gedachten Art der Depolarisation gerechnet werden kann, giebt Borchers auf höchstens 0,4 kg pro Stunde und Pferdekraft an. Ueber die Ausführung dieser Vorschläge ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden.

Die Spannung im Bade beträgt bei Anwendung unlöslicher Anoden im Durchschnitt 3 bis 4 Volt. Sie berechnet sich bei Zinksulfat aus der Wärmetönung Q und der nach dem Faraday'schen Gesetz zur Zerlegung eines elektrochemischen Moleculs erforderlichen Strommenge

$$(\gamma) : p = \frac{Q \,.\, 4169 \,V.Cb}{\nu \,.\, \gamma \,.\, Cb} = \frac{Q}{\nu} \, 0{,}433 \text{ in Volt.}$$

(ν bedeutet die Zahl der elektrochemischen Moleclüle in 1 Molecül) zu 2,29 Volt.

Nach Kiliani muss dieselbe bei Kohlenanoden mindestens 2,5 Volt betragen, wenn nicht gleichzeitig mit dem Zink auch Zinkoxyd abgeschieden werden soll.

Die Kraft, welche erforderlich ist, um bei Anwendung unlöslicher Anoden 1 kg Zink in der Stunde aus Salzlösungen des Zinks auszufällen, berechnet sich bei einer Spannung am Bade von 2,5 Volt wie folgt.

Um in der Stunde 1 kg Zink auszufällen, ist die Wirkung von 820,3 Ampère erforderlich. Bei 2,5 Volt Spannung am Bade beträgt daher der Kraftbedarf

$$\frac{820{,}328 \,.\, 2{,}5}{75 \,.\, 981} = \frac{2058}{735} \text{ H. P.} \doteq 2{,}80 \text{ H. P.}$$

Da indess eine Pferdestärke nicht 735 Volt Coulomb, sondern 12% weniger = 650 V. C. (in Folge des Kraftverlustes beim Umsetzen der mechanischen Arbeit des Motors in Elektricität) liefert und da bei den älteren Dynamomaschinen ein Stromverlust von 25% (in Folge der Umsetzung in Wärme etc.) eintritt, so berechnet sich der Kraftbedarf zu

$$\frac{2{,}80}{0{,}88 \,.\, 0{,}75} = \mathit{4{,}24} \text{ Pferdekräften.}$$

Bei einer Spannung am Bade von 3 Volt berechnet sich der Kraftbedarf in der nämlichen Weise zu *5,06* Pferdekraft. Werden für die Stundenpferdekraft 2 kg Kohlen gerechnet, so würde sich die Menga derselben für 1 kg Zink auf 3,48 bzw. 10 kg berechnen.

Bei den neuesten Dampfmaschinen mit hoher Spannung, Expansion und Condensation kann man den Kraftverlust beim Umsetzen der mechanischen Arbeit in Elektricität zu 9% annehmen, während er bei den neuesten Dynamomaschinen in der Maschine 6% der ursprünglichen Kraft beträgt, so dass ein Kraftverlust von 15% stattfindet. Hierzu kommen noch

Digitized by Google

10% Stromverlust in den Leitungen. Der Kohlenverbrauch pro Stundenpferdekraft beträgt bei den neuesten Dampfmaschinen 1 bis 1,5 kg Kohlen.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wird man den Kraft- und Kohlenbedarf niedriger ausrechnen als angegeben.

Was nun das Ausbringen an Zink aus den Erzen mit Hülfe der Elektrolyse anbetrifft, so ist dasselbe nur selten ein vollständiges, da beim Auslaugen des Zinks aus denselben mit Hülfe von verdünnten Säuren gewisse Mengen des Metalls in den Rückständen zu verbleiben pflegen. Besonders ist dies der Fall bei einem Eisengehalte der Erze, wie er nur selten in den Zinkerzen fehlt. Wird eisenhaltige Zinkblende einer Röstung unterworfen — wie es für die Herstellung der Laugen erforderlich ist —, so wird ein Theil des gebildeten Zinkoxyds unlöslich für verdünnte Säuren und sehr schwer löslich für heisse concentrirte Säuren. So soll nach Mittheilungen von Nahnsen das Ausbringen an Zink aus oberschlesischen Erzen, welche 5 bis 25% Eisen enthalten, zwischen 97 und 80% schwanken. Aus rheinischen und belgischen Erzen mit sehr geringem Eisengehalt soll man dagegen das Zink bis auf 2% und darunter ausbringen können.

Ein Gehalt an Blei bleibt ohne Einfluss auf das Ausbringen, so lange nicht beim Rösten Theilchen von Zinkblende durch aus dem Schwefelblei gebildetes Bleisulfat eingehüllt werden.

A. Die Gewinnung des Zinks aus eigentlichen Zinkerzen.

Die Gewinnung des Zinks aus eigentlichen Zinkerzen ist bis jetzt noch nirgendswo definitiv eingeführt und scheint in Anbetracht des oben angeführten Kraftaufwandes zum Niederschlagen des Zinks sowie der umständlichen Mittel zur Herstellung von compactem Zink auch vorläufig noch wenig Aussicht auf betriebsmässige Einführung zu haben.

Die Gewinnung von Zink aus Zinksulfatlösungen und aus Chlorzinklösungen mit Auflösung des Zinks aus den Erzen innerhalb des Stromkreises ist 1880 von Luckow (D.R.P. 14256) vorgeschlagen worden, aber niemals zur Ausführung im Grossen gelangt.

Das Patent lautet auf die Herstellung von Zink durch die Elektrolyse concentrirter Zinklösungen unter Einwirkenlassen der hierbei ausgeschiedenen Säuren bzw. des Chlors auf Zinkerze und unter Aufhebung der Polarisation durch mechanische oder chemische Mittel. Als Zersetzungszellen sollten Holztröge, als Kathoden Zinkbleche, als Anoden in Gitterkörben enthaltene Gemenge von Kohle und Zinkerzen oder zinkhaltigen Hütten-Erzeugnissen oder auch mit Kohle allein gefüllte Gitterkästen oder Körbe dienen. Das an den Kathoden in Körnern ausgeschiedene Zink sollte in unter den Kathoden aufgestellten, unten mit Geweben überspannten Rahmen aufgefangen werden. Bei Anwendung von Chlorzinklösungen oder von schwach sauren Kochsalzlösungen als Elektrolyten und eines Gemenges von Koks und Zinkblende als Anode sollte das bei

Digitized by Google

der Elektrolyse entbundene Chlor die Blende unter Auflösung von Zink zersetzen.

Bei Anwendung von Kohle allein als Anode sollte das sich abscheidende Chlor entweder auf mechanischem Wege durch Einblasen von Luft oder auf chemischem Wege durch Einblasen von Schwefliger Säure unschädlich gemacht werden.

Dieses Verfahren hat keine Anwendung im Grossen gefunden. Die Benutzung der Erze als Anode oder das Auslaugen des Zinks aus denselben im Bade ist unausführbar. Chlor greift die gerösteten Zinkerze gar nicht, Blende nur wenig an. Dabei fällt das Zink schwammförmig aus.

Das Verfahren von Letrange[1]), welches zu St. Denis in Frankreich in grösserem Maassstabe ausgeführt wurde, beruht auf der Ueberführung des Zinkgehaltes der Blende in Zinksulfat ausserhalb des Stromkreises und auf der Ausfällung des Zinks aus der Sulfatlösung durch den Strom. Eine Aufhebung der Polarisation findet bei diesem Verfahren nicht statt. Die zu St. Denis verhütteten Erze waren Blenden, welche in Flammöfen sulfatisirend geröstet oder in Kilns gebrannt und dann mit der bei der Röstung erzeugten Schwefligen Säure in Berührung gebracht wurden. Durch die Röstung wurde ein Theil des Schwefelzinks in Sulfat, ein anderer Theil in Zinkoxyd übergeführt. Durch die Schweflige Säure wurde aus dem Zinkoxyd Zinksulfit gebildet, welches im Laufe der Zeit durch die Luft in Zinksulfat verwandelt wurde. Die so vorbereitete Blende wurde in Auslaugebottiche gebracht, in welchen sie mit Wasser bzw. mit der bei der Elektrolyse erhaltenen sauren Flüssigkeit behandelt wurde. Die hierdurch erhaltene Zinksulfatlösung liess man zuerst in einen Sammelbottich und dann in die Bäder fliessen. Die letzteren waren Bottiche mit doppeltem Boden. Die Zinklösung wurde in den Zwischenraum zwischen den beiden Böden eingeführt und stieg durch den oberen durchlöcherten Boden in die Höhe. Die Anoden waren Kohlenplatten, die Kathoden Messing- oder Zinkplatten. Die Zinklösung gab beim langsamen Aufsteigen einen grossen Theil ihres Zinkgehaltes an die Kathoden ab und gelangte dann in den oberen Theil des Bottichs, aus welchem sie durch Ueberfallrohre in ein Sammelgefäss abfloss. Von dort wurde sie auf geröstetes Erz geleitet, um sich mit Zink zu sättigen und dann von Neuem elektrolysirt zu werden.

Die Einrichtung der Anlage ist aus der nachstehenden Figur 158 ersichtlich. A sind die Gefässe zum Auslaugen der gerösteten Blende; B ist das Sammelgefäss für die Lauge; C sind die Bäder; c sind die den Anoden (Kohlenplatten) gegenüberstehenden Zink- oder Messingplatten; o sind die Oeffnungen für die Ueberfallrohre; d sind die Rohre, welche die zu elektrolysirende Zinklösung unter den falschen Boden der Bäder

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1882. S. 489. Dingler, Bd. 245 S. 455. Oesterr. Patent vom 12. November 1881.

Digitized by Google

führen. Die saure (elektrolysirte) Lösung wird durch die Pumpe P aus dem unter der letzteren befindlichen Sammelkasten in das Gefäss R gehoben, aus welchem sie in die Auslaugekästen A fliesst.

Das Zink sollte in Plattenform an der Kathode niedergeschlagen und bei einer Dicke der Platte von 4 bis 5 mm mit Hülfe eines Messers von der Kathode abgehoben werden. Das Zink enthielt Eisen, weil aus der gerösteten Blende auch Ferrisulfat aufgelöst wurde.

Die bei diesem Verfahren angewendete Stromspannung und Stromdichte sind nicht angegeben worden. Dieselben müssen aber, da eine Depolarisation bei demselben nicht stattgefunden hat, so hoch gewesen sein, dass das Verfahren wieder aufgegeben worden ist. Auch dürfte das Zink schwammig ausgefallen sein. Die in der angezogenen Litteratur (B.- u. H. Ztg. 1883. S. 287) pro Stunde und Pferdekraft niedergeschlagene

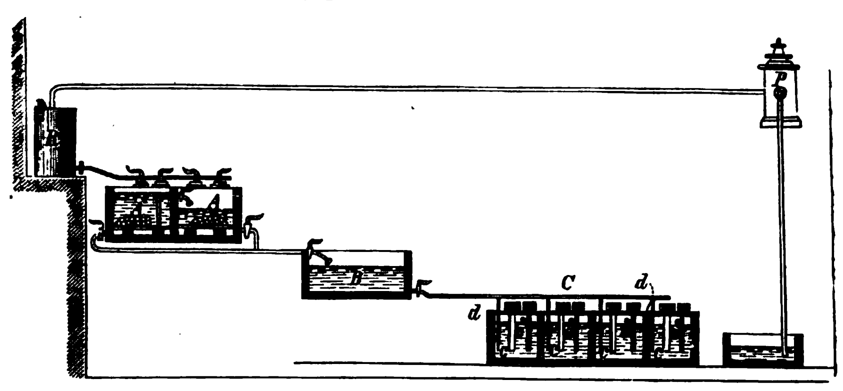


Fig. 158.

Zinkmenge ist mit 0,6 kg bei Weitem zu hoch angegeben. Dieselbe dürfte 0,2 kg Zink pro Stunde und Pferdekraft nicht erreicht haben.

Der Verbrauch an Kohlen pro Stunde und Pferdekraft kann im Mittel zu 2 kg Steinkohle angenommen werden.

Es ist daher erklärlich, dass, falls die für die Elektrolyse erforderliche Energie durch Verbrennung von Steinkohle zu beschaffen ist, die Zinkgewinnung auf trockenem Wege sich billiger stellt, als die elektrolytische Zinkgewinnung aus Sulfatlösungen auf die gedachte Weise.

Herrmann (D.R.P. No. 24682 v. 24. April 1883) will das Verfahren durch Bildung von Doppelsalzen des Zinksulfats und der Sulfate der Alkalien bzw. des Magnesiums oder Aluminiums verbessern. Auch von Nahnsen ist der Zusatz von Alkalisulfaten zu den Zinksulfatlösungen empfohlen worden. Thatsache ist, dass Zinksulfat enthaltene Doppelsalze von Nahnsen bei seinen Versuchen der Verarbeitung von Zinkerzen zu Lipine in Oberschlesien angewendet worden sind.

Das Verfahren von Nahnsen, welches geheim gehalten wird, ist versuchsweise auf der Hütte der Schlesischen Actien-Gesellschaft für

Digitized by Google

Bergbau- und Zinkhüttenbetrieb in Lipine angewendet worden und soll sich als technisch durchführbar erwiesen haben. Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist Geheimniss. Es lässt sich nur sagen, dass derselbe aus Zinksulfat in Verbindung mit anderen Salzen besteht, welche letzteren bei der angewendeten Stromspannung nicht zersetzt werden. (Nach dem Nahnsen patentirten Verfahren D.R.P. No. 71155 enthält der Elektrolyt im Liter 45—90 gr krystallisirtes Zinksulfat und 150—300 gr Alkalisulfat je nach der Stromstärke.) Nahnsen hat dem Verfasser über sein Verfahren das Nachstehende mitgetheilt.

„Die Erze (Blende) werden in dem nämlichen Zustande der Abröstung wie sie jetzt zur Destillation Verwendung finden, in einer Lösevorrichtung, mit den heissen sauren Laugen, die aus den Bädern kommen, zusammengebracht und entzinkt. Die Zinklösung wird neutralisirt, geklärt, in Bottichen mit Zinkstaub (zur Ausfällung der noch in ihnen vorhandenen elektronegativen Bestandtheile) behandelt und dann in die Bäder zurückgeleitet. Der wesentliche Apparat in dieser Anlage ist die Lösevorrichtung, welche unter Benutzung des Gegenstromprincips so eingerichtet ist, dass die Zinkerze automatisch eingetragen und die entzinkten Rückstände automatisch ausgetragen werden. Der ganze Prozess verläuft in den nachstehenden zwei Phasen.

1. Zerlegung des Elektrolyten in den Bädern in Zink- und Schwefelsäure.

2. Ueberführung der Schwefelsäure bzw. der sauren Lauge in die Lösevorrichtung und Sättigung derselben mit Zink aus den Erzen.

Wesentlich für den Prozess ist der Umstand, dass eisenfreie Lösungen erzeugt werden. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, dass die sauren Laugen in den Lösegefässen mit immer zinkreicherem Material in Berührung kommen und dass das in den Lösungen enthaltene Eisenoxyd leicht durch das Zinkoxyd ausgefällt wird. Man erhält auf diese Weise eisenfreie Zinksulfatlösungen. Die in den Lösungen noch vorhandenen elektronegativen Metalle werden durch Zinkstaub ausgefällt."

Das Zink wird rein und in compactem Zustande erhalten. Bei 20 mm starken Platten beträgt der Schmelzverlust gegen 4 %. Das Zink enthält 99,9 % Zink.

Für die Ausführung dieses Verfahrens im grössten Maassstabe spielt nach Nahnsen die Apparatenfrage eine grosse Rolle, doch sollen nach demselben die Ergebnisse der Versuchsanlagen darauf schliessen lassen, dass man auch in dieser Beziehung auf dem rechten Wege ist.

Eine definitive Anwendung hat dieses Verfahren bisher nicht gefunden.

Lindemann (D.R.P. Kl. 40 No. 81640) schlägt aus Zinksulfatlösungen, in welchen sich Schwefelzink suspendirt befindet, durch den Strom sehr reines Zink im kompacten Zustande nieder. Das Schwefelzink fällt aus einer Lösung von reinem Zinksulfat von 37 bis 38° B. durch Schwefel-

Digitized by Google

wasserstoff. Die Elektroden bestehen aus gewalztem Blei. Die Entfernung derselben beträgt 10 cm, die Stromdichte (welche bei den Versuchen angewendet wurde) beträgt 108,5 Ampère/qm. (Die Spannung am Bade ist nicht angegeben), dürfte sich aber auf 3 bis 4 Volt stellen. Die Kathoden werden später durch die elektrolytischen, an den Rändern gleichmässig beschnittenen Zinkniederschlägen ersetzt. Die Anoden, welche sich an der Oberfläche allmälich mit einer Schicht von Bleisuperoxyd überziehen, müssen von Zeit zu Zeit von derselben durch Abwaschen befreit werden. Sobald das Bad 55 bis 60 gr freie Säure (H_2SO_4) im Liter enthält, wird bei einer Stromdichte von 108,5 Ampère/qm kein Zink mehr abgeschieden. Noch ehe dieser Gehalt an freier Säure vorhanden ist, muss der Elektrolyt durch neutrale Zinksulfatlauge ersetzt werden.

Auch das Schwefelzink, welches durch die abgeschiedene freie Säure allmälich zersetzt wird, muss zeitweise erneuert werden.

Eine Anwendung hat dieses Verfahren bis jetzt nicht gefunden.

Siemens & Halske (D. R. P. No. 42243) schlagen für die Gewinnung des Zinks aus Schwefelzink ein ähnliches Verfahren vor, wie für die Gewinnung des Kupfers aus Schwefelkupfer enthaltenden Erzen (siehe I. Band, S. 252), bei welchem die Polarisation durch die secundäre Einwirkung des Anions auf den Elektrolyten zum Theil aufgehoben wird.

Die schwach geröstete Zinkblende soll ausserhalb des Stromkreises mit einer freie Schwefelsäure enthaltenden Ferrisulfatlösung behandelt werden, wodurch man unter Bildung von Ferrosulfat das Zink als Zinksulfat löst, und zwar erhält man unter Ausscheidung von Schwefel auf 1 Molecül Zinksulfat 2 Molecüle Ferrosulfat nach der Gleichung:

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + S.$$

Die so erhaltene zinkhaltige Lauge wird in das Bad geführt und zwar zuerst an die Kathoden des Stromkreises und dann an die Anoden. An den Kathoden wird aus dem Zinksulfat ein Theil Zink ausgeschieden, während das Säureradical SO_4 an die Anode geht. Die von einem Theile ihres Zinkgehaltes befreite Flüssigkeit fliesst zu den Anoden, wo das Ferrosulfat durch das Anion SO_4 in neutrales Ferrisulfat ($Fe_2(SO_4)_3$) verwandelt wird. Das Ferrisulfat lässt man auf neue Mengen von Schwefelzink einwirken. Durch die Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat an der Anode wird eine der hierbei entwickelten Verbindungswärme äquivalente Menge elektrischer Energie erzeugt, welche die durch die Zerlegung des Zinksulfats an der Kathode entstandene elektromotorische Gegenkraft zum Theil aufhebt. Der elektrolytische Vorgang wird durch die Gleichung:

$$ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 = Zn + Fe_2(SO_4)_3$$

ausgedrückt.

Dieses Verfahren hat keinerlei Anwendung erlangt und auch keine Aussicht auf Einführung. Die Auflösung des Schwefelzinks geht nur sehr langsam und unvollkommen von Statten und der Elektrolyt enthält grosse Mengen von Eisen.

Digitized by Google

Coehn[1]) schlägt vor, bei der Elektrolyse von Sauerstoffsalzen des Zinks, wie z. B. Zinksulfat, Bleioxyd-Accumulatorplatten als Anoden zu verwenden. Bei der Elektrolyse wird das Bleioxyd in Bleisuperoxyd verwandelt. Die Platten sollen dann zur Erzeugung von Elektricität in Bleisuperoxyd-Schwefelsäure-Kohle-Elementen benutzt werden.

Ueber die Ausführung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

Das Verfahren von Gunnar Elias Cassel und Frederik A. Kjellin in Stockholm (D. R. P. No. 67303) vermeidet die Polarisation durch Anwendung von Anoden aus metallischem Eisen oder einem anderen Metall. Die Kathode bildet eine Zinkplatte. Der Anoden- und der Kathodenraum sind durch ein Diaphragma aus porösem Thon oder einem anderen geeigneten Material von einander getrennt. In dem Kathodenraum befindet sich die zu elektrolysirende Zinksulfatlösung, welche durch Auslaugen von gerösteter Blende mit Schwefelsäure erhalten worden ist. Der Anodenraum enthält Eisensulfat bzw. ein Sulfat des als Anode angewendeten Metalles. Durch den Strom wird das Zink an der Kathode niedergeschlagen, während durch die an der Anode abgeschiedene Säure eine äquivalente Menge Eisen aufgelöst wird. Das Diaphragma soll die Vermischung der in der Kathoden- und in der Anodenabtheilung befindlichen Flüssigkeiten verhindern. Das in dem Anodenraum gebildete Ferrosulfat soll als Eisenvitriol verwerthet werden.

Wenn durch dieses Verfahren auch compactes Zink unter Verwendung einer verhältnissmässig geringen Menge von elektrischer Energie erhalten wird, so ist doch zu bedenken, dass zur Herstellung der Zinklösung stets frische Säure aufzuwenden ist und dass der Eisenvitriol niedrig im Preise steht und einen sehr beschränkten Markt besitzt. Durch das Auslaugen der gerösteten Blende mit Hülfe von Wasser, wie es die Patentinhaber vorschlagen, wird nur ein Theil des Zinkgehaltes der Blende in Lösung gebracht. Schliesslich ist es nicht ausgeschlossen, dass das ausgeschiedene Zink eisenhaltig ist.

Die Ueberführung des Zinks aus Erzen in Chlorzink und die Elektrolyse der erhaltenen Lauge ist versuchsweise zu Bleyberg in Belgien ausgeführt worden[2]). Die Chlorzinklösung wurde durch Behandeln von Galmei oder von gerösteter Blende mit Salzsäure hergestellt. In die Lösung übergegangenes Eisen liess sich durch Chlorkalk ausfällen. Die Anoden bestanden aus Graphit oder Kohle; die Kathoden waren Zinkbleche. Eine Verwendung des an der Anode entbundenen Chlors zur Herstellung von Chlorproducten scheint nicht stattgefunden zu haben. Das Verfahren stellt sich für eigentliche Zinkerze, auch wenn man das Chlor zur Herstellung von Chlorproducten verwenden wollte, als zu theuer heraus, da das Chlorzink durch Behandeln der Erze mit Salzsäure oder

[1]) D. R. P. No. 79237 von 1893.
[2]) B.- u. H. Ztg. 1883. S. 367.

Digitized by Google

Eisenchlorid oder durch chlorirende Röstung derselben hergestellt werden muss. Zu Bleyberg sollen zur Herstellung von 1 kg Zink 9 Stunden-Pferdekraft oder 18 kg Kohlen erforderlich gewesen sein. Es hat daher auch für eigentliche Zinkerze bisher keine Anwendung gefunden.

Heinzerling[1]) schlägt vor, aus gerösteter Blende, calcinirtem Galmei und Zinkoxyd enthaltenden Hüttenerzeugnissen das Zinkoxyd durch Chlormagnesiumlauge in Lösung zu bringen und die letztere der Elektrolyse zu unterwerfen. Das Zink soll aus der Zinkoxyd enthaltenden Chlormagnesiumlauge bei einer Stromdichte von 200 Ampère/qm niedergeschlagen werden. Die nach dem Ausfallen des Zinks verbliebene Chlormagnesiumlauge soll zur Auflösung neuer Mengen von Zinkoxyd verwendet werden.

Die zinkhaltigen Körper sollen je nach ihrem Zinkgehalt mit der 7 bis 14fachen Menge Chlormagnesiumlauge (von 1,26 bis 1,29 spec. Gewicht) unter Umrühren der Massen durch ein Rührwerk gekocht werden (am besten bei einem Druck von 2 bis 3 Atmosph.). Zur Vermeidung der Bildung von Magnesiumoxychlorid soll das Kochen am zweckmässigsten in geschlossenen Gefässen ausgeführt werden. In der Lauge entstandenes Magnesiumoxychlorid soll durch Zusatz von Salzsäure in Chlormagnesium verwandelt werden.

Ueber die Anwendung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

Für die Gewinnung des Zinks aus Kiesabbränden und zinkhaltigen Silbererzen sind die weiter unten beschriebenen Verfahren der Ueberführung des Zinks in Chlorzink und der Elektrolyse der Chlorzinklaugen in Anwendung gekommen.

Blas und Miest[2]) schlugen vor, Schwefelzink enthaltende Erze in zerkleinertem Zustande unter hohem Druck (100 Atmosph.) und unter Anwendung von Hitze (600°) in die Form von Platten zu pressen und die letzteren als Anoden des Stromkreises zu verwenden. Als Elektrolyt sollte Zinksulfat, Zinkchlorid oder Zinknitrat dienen. Dieses Verfahren, welches auf die Leitungsfähigkeit der Schwefelmetalle für den Strom gegründet ist, hat sich nicht bewährt. Die aus verschiedenen Gemengtheilen bestehenden Platten mussten bei der Elektrolyse ziemlich schnell zerfallen. Auch musste der elektrolytische Prozess aufhören, sobald der Contact der mit einem Leiter des Stromes in Berührung stehenden Erztheile durch ausgeschiedenen Schwefel unterbrochen wurde.

Die Gewinnung des Zinks aus Zinksulfitlösungen.

Kosmann und Lange[3]) (D. R. P. No. 57761) schlagen vor, Zinkerze (Galmei oder geröstete Zinkblende) mit Schwefliger Säure und Wasser zu behandeln und aus der erhaltenen Zinksulfitlösung das Zink durch den Strom niederzuschlagen. Hierbei soll der abgeschiedene Sauerstoff durch

[1]) Dingler J. 288. S. 263.

[2]) „Essai d'application de l'électrolyse". Louvain et Paris 1882.

[3]) B.- u. H. Ztg. 1892. S. 440.

Digitized by Google

die bei der Zerlegung des Salzes frei gewordene Schweflige Säure unschädlich gemacht werden, indem dieselbe sich in Schwefelsäure verwandelt. Bei diesem Verfahren soll die Spannung des Stromes geringer sein als bei der Zerlegung von Zinksulfat. Bei Versuchen in grösserem Maassstabe soll die pro Stunden-Pferdekraft niedergeschlagene Zinkmenge 0,2 kg betragen haben. Kosmann giebt an, dass bei Anwendung Wolf'scher Verbund-Locomobilen mit Condensation der Kohlenverbrauch pro Stunde und Pferdekraft nur 1 kg beträgt, dass also mit 1 kg Kohlen 0,2 kg Zink hergestellt werden können. Eine Anwendung hat dieses Verfahren nicht gefunden. Das Zinksulfit ist nur als saures Salz in Wasser löslich und verwandelt sich an der Luft ziemlich schnell in Zinksulfat.

Die Gewinnung des Zinks aus Lösungen desselben in Pflanzensäuren

hat für Erze bis jetzt keine Anwendung gefunden. Hierher gehört ein englisches Patent von Watt (No. 6294 vom Jahre 1887) sowie der Vorschlag, Essigsäure oder Milchsäure als Elektrolyt zu benutzen.

Die Gewinnung des Zinks aus alkalischen Lösungen.

Das Niederschlagen des Zinks aus alkalischen Lösungen hat keinerlei Anwendung gefunden und dürfte völlig aussichtslos sein.

Kiliani (D. R. P. No. 29900 vom 11. März 1884 und No. 32864 vom 19. August 1884) schlägt vor, das Zink aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen durch eine mit Ammonium-Carbonat versetzte Lösung von Ammoniak oder durch ein fixes Alkali in besonderen Gefässen ausserhalb des Stromkreises in Lösung zu bringen und aus der Lösung durch den Strom auszuscheiden. Als Kathoden sollen Zink- oder Messingbleche, als Anoden Eisenbleche benutzt werden. Das Zink soll in compacter Form an der Kathode niedergeschlagen werden, während an der Anode eine dem niedergeschlagenen Zink äquivalente Menge von Sauerstoff ausgeschieden wird. Die aus den Bädern abfliessende Lauge wird in besonderen Bottichen gesammelt und dann durch Pumpen in die Lösegefässe zurückgebracht, wo sie von Neuem als Lösungsmittel für das Zink dient. Angaben über Stromdichte und Stromspannung sind nicht gemacht. Jedoch ist es zweifellos, dass, gleiche Stromdichten vorausgesetzt, bei der Elektrolyse derartiger Lösungen eine viel höhere Stromspannung erforderlich ist als bei der Elektrolyse der Sulfite, Sulfate und Chloride des Zinks. Dabei sind die Alkalien theurer als die Säuren. Es ist daher nicht anzunehmen, dass dieses Verfahren Eingang finden wird.

Höpfner (D. R. P. No. 62946) laugt das Zink aus Zinkoxyd enthaltenden Körpern (arme Zink- und Bleierze) durch Alkalilösung aus und führt die Lösung zur Ausscheidung des Zinks an die Kathoden des Bades, während an den Anoden durch Zersetzung von Alkalichloriden Chlor oder Chlorate der Alkalien oder alkalischen Erden gewonnen werden.

Digitized by Google

Die Erze werden fein gemahlen und dann in einem mit Rührwerk versehenen Lösegefässe mit Alkalilösung in innige Berührung gebracht. Ausser dem Zinkoxyd wird hierdurch auch etwa vorhandenes Bleioxyd in Lösung gebracht. Nachdem die letztere durch Zinkstaub von fremden Metallen befreit ist, führt man sie in einem continuirlichen Strome in die Kathodenabtheilung eines elektrolytischen Bades. Dieselbe ist von der Anodenabtheilung durch geeignete Membrane oder Doppelmembrane (mit zwischen denselben befindlicher Lösung von Soda oder Pottasche) getrennt. Das Zink scheidet sich an den Kathoden in compacter Gestalt und zwar um so besser aus, je mehr die Lösung in Bewegung gehalten wird.

In der Anodenabtheilung ist eine stets auf gleichem Concentrationsgrade zu erhaltende Lösung von Chloriden vorhanden, in welcher sich auch Alkalichloride befinden müssen, wie z. B. Carnallit-Laugen oder die Endlaugen des Ammoniaksodaprozesses. Durch den Strom wird an den Anoden Chlor ausgeschieden, während die Alkalien in den Kathodenraum gehen und sich zu den hier bereits vorhandenen Alkalien gesellen. An den Anoden bilden sich ausserdem in Folge der Diffusion von Alkali oder Alkalicarbonat aus dem Kathodenraum Chlorsauerstoffverbindungen.

Das Chlor kann aufgefangen und für sich oder zur Herstellung von Chlorproducten verwerthet werden.

Das Auftreten von freiem Chlor an den Anoden kann dadurch vermieden werden, dass man in den Anodenraum alkalische Erden führt und dadurch Chlorate bildet. Die Chloratlösung kann auf Kaliumchlorat verarbeitet werden.

Ueber die betriebsmässige Anwendung des Höpfner'schen Verfahrens auf eigentliche Zinkerze ist nichts bekannt geworden. In modificirter Gestalt hat es zur Gewinnung des Zinks aus Kiesabbränden Anwendung gefunden.

Von sonstigen vorgeschlagenen, aber nicht zur Ausführung gelangten Prozessen der Zinkgewinnung seien noch das Verfahren von Squire und Currie, sowie das Verfahren von Burghardt erwähnt.

W. S. Squire und S. C. Currie (Engl. Patent No. 12249 vom 27. Sept. 1886) wollen das Zink aus einer alkalischen Lösung des Oxyds unter Benutzung von Quecksilber als Kathode gewinnen. Das niedergeschlagene Zink bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam, welches der Destillation unterworfen wird, wodurch man einerseits Zink erhält und andererseits das Quecksilber wiedergewinnt.

Burghardt (D. R. P. No. 49682) will das Zink aus einer Zinkoxyd-Natronlösung gewinnen, welche durch Schmelzen von schwefelfreien Zinkerzen (bzw. tot gerösteter Zinkblende) mit Natron und 3 bis 4% Kohle und darauf folgendes Auslaugen der geschmolzenen Massen hergestellt wird. Das Erz soll mit Hülfe eines Asbesttuches um die Anode gepackt werden. Der Zinkgehalt desselben soll daselbst oxydirt und in Lösung gebracht werden.

Die gedachten Verfahren sind nicht zur Anwendung gelangt.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Zinks aus Erzen, welche dieses Metall als Nebenbestandtheil enthalten.

Von Erzen, welche das Zink als Nebenbestandtheil enthalten, haben bis jetzt nur zinkhaltige Kiesabbrände den Gegenstand der elektrolytischen Zinkgewinnung gebildet. In der nächsten Zeit dürfte hierzu die Gewinnung des Zinks aus silberhaltigen Zinkerzen bzw. Zinkbleierzen treten.

Die Kiesabbrände sind die Rückstände der Röstung von zinkblendehaltigem Pyrit, dessen Schwefel durch die Röstung in Schweflige Säure verwandelt und in diesem Verbindungszustande zur Herstellung von Schwefelsäure benutzt worden ist. Sie bestehen aus Eisenoxyd, wechselnden Mengen von Schwefelzink, Zinkoxyd und Sulfaten des Zinks. Als Eisenerze lassen sie sich nur dann verwerthen, wenn der Zinkgehalt aus ihnen entfernt ist. Mit dem Zinkgehalt dagegen sind sie werthlos.

Zur Ermöglichung der Nutzbarmachung der Kiesabbrände als Eisenerze einerseits und zur Gewinnung des Zinkgehaltes derselben in der Gestalt des Metalles andererseits sind elektrolytische Verfahren vorgeschlagen worden und für die Abbrände der Pyrite von Meggen, deren Zinkgehalt zwischen 5 und 15% schwankt, in der allerneuesten Zeit zur Anwendung gelangt. Ein Auslaugen dieser Abbrände durch Schwefelsäure lohnte sich nicht, da es nicht gelang, das gesammte Zink zu entfernen und da der erhaltene Zinkvitriol keinen Absatz findet.

Man hat daher das Zink der Abbrände durch chlorirende Röstung der letzteren (Röstung mit Kochsalz) (siehe S. 209) oder durch Behandlung mit Laugen, welche gewisse Chlorverbindungen enthalten, in Chlorzink übergeführt, dieses Salz ausgelaugt und aus der Lauge Zink gewonnen. Es sind mehrere Anlagen gebaut und in Betrieb gesetzt worden, nämlich bei Duisburg, bei Führfurt an der Lahn, bei Weidenau (Siegen) und bei Homberg am Rhein. Die Anlage bei Duisburg soll nach einem von Kittler angegebenen Verfahren arbeiten, die Anlagen bei Führfurt, Weidenau und Homberg nach einem Verfahren von Höpfner. Beide Verfahren werden geheim gehalten.

Zu Duisburg soll man den Herrmann'schen Elektrolyten (Zinksulfat mit Sulfaten der Alkalien) benutzen.

Auf den Werken bei Führfurt, Weidenau und Homberg soll man das Chlorzink durch chlorirende Röstung der zinkhaltigen Abbrände herstellen und die Chlorzink enthaltenden Laugen nach vorgängiger Reinigung der Elektrolyse unterwerfen.

Das an der Anode ausgeschiedene Chlor wird (wahrscheinlich durch einen Luftstrom) entfernt und in Kammern geleitet, in welchen es zur Herstellung von Chlorkalk benutzt wird.

Ueber die nähere Einrichtung und die wirthschaftlichen Ergebnisse der gedachten Anlagen ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Digitized by Google

Eine Erschwerung für die Verwendung der entzinkten Kiesabbrände als Eisenerze liegt in dem für die Auslaugung des Zinks erforderlichen stark zerkleinerten Zustande derselben.

Eine betriebsmässige Gewinnung des Zinks aus silberhaltigen, grösseren Mengen von Zink enthaltenden Blei- und Silbererzen, wie sie beispielsweise zu Broken Hill in Neu-Süd-Wales vorkommen, hat bisher noch nicht stattgefunden, wird aber gegenwärtig angestrebt. Bei billiger motorischer Kraft dürfte die Zinkgewinnung aus derartigen Erzen auf elektrolytischem Wege mit Vortheil anwendbar sein, wenn eine Entfernung des Zinks aus diesen Erzen durch Aufbereitung nicht ohne grosse Verluste an Blei und Silber möglich ist.

Für einen Theil der Broken Hill-Erze (innige Gemenge von silberhaltigem Bleiglanz und silberhaltiger Zinkblende) wird zur Zeit das Verfahren von Ashcroft bei New-Castle in Neu-Süd-Wales eingerichtet.

Eine Versuchs-Anlage für dieses Verfahren hatte der Verfasser bei Grays in Essex (England) zu besichtigen Gelegenheit.

Das Verfahren besteht darin, aus den oxydirend gerösteten Erzen das Zinkoxyd durch Eisenchlorid als Chlorzink in Lösung zu bringen, wobei sich das Eisen als Eisenhydroxyd in dem Röstgute ausscheidet, die auf diese Weise von dem grösseren Theile ihres Zinkgehaltes befreiten Erze auf silberhaltiges Blei zu verschmelzen und aus den Chlorzinklaugen das Zink durch den elektrischen Strom unter gleichzeitiger Regenerirung des Lösungsmittels niederzuschlagen. Als Kathoden dienen Zinkbleche, als Anoden zuerst Platten aus Gusseisen, dann Kohlenplatten. Das bei der Elektrolyse ausgeschiedene Chlor verbindet sich mit dem Eisen der Gusseisen-Anoden zu Eisenchlorür, während es bei Anwendung von Kohlen-Anoden das Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt.

Sowohl bei der Bildung des Eisenchlorürs, als auch bei der Verwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid wird elektrische Energie in den Stromkreis eingeführt.

Um das Niederschlagen von Eisen an den Kathoden zu verhindern, sind die Eisenchlorür- bzw. Eisenchloridlösungen durch starke Leinwand-Diaphragmen von der Zinkchloridlösung getrennt und die Zinkchloridlösung bildet eine höhere Säule als die Lösung der Eisensalze. Man führt die zu elektrolysirende Zinkchloridlösung nach vorgängiger Ausfällung des Eisens und darauf folgender Ausfällung der übrigen Metalle, welche elektronegativer als das Zink sind, zuerst in die Kathoden-Abtheilungen und dann in die Anoden-Abtheilungen der Bäder und zwar zuerst an die Eisen-Anoden und dann an die Kohlen-Anoden. Die Bäder mit Eisen-Anoden bilden $^2/_3$, die Bäder mit Kohlen-Anoden $^1/_3$ der Gesammtzahl der Bäder. Die aus dem letzten Bade mit Kohlen-Anoden austretende Flüssigkeit, welche noch eine gewisse Menge Zink enthält, dient zum Auflösen neuer Mengen von Zinkoxyd aus den gerösteten Erzen. Die Bäder sind hintereinander geschaltet, während die Elektroden in den einzelnen

Digitized by Google

Bädern parallel (in multiple) geschaltet sind. Die Stromdichte beträgt 50 Ampère per qm, die Spannung in den Bädern mit Eisen-Anoden, 1,1 Volt, in den Bädern mit Kohlen-Anoden 2,7 Volt. Die pro Stunden-Ampère niedergeschlagene Zinkmenge ist mindestens gleich der theoretischen Menge (1,21 g). Der Kraftbedarf zum Niederschlagen von 1 kg Zink beträgt $2^1/_2$ Stundenpferdekraft oder bei Anwendung von Dampfkraft 3 kg Kohle. Das Zink wird in compacter Form erhalten und lässt sich leicht von den Kathodenplatten ablösen. Der Eisengehalt desselben ist ein verschwindend geringer. Es ist daher nur ein einfaches Umschmelzen des erhaltenen Zinks erforderlich. Von dem Zinkgehalte der Erze werden 66% durch die Eisenchloridlauge entfernt. Der Eisengehalt dieser Lauge beträgt 5 bis 6 g im Liter. Auf 1 Gew.-Th. Zink werden $66^2/_3$ G.-Th. Eisen verbraucht (theoretisch nur 57).

Der Ersatz des bei dem Prozesse verlorenen Eisenchlorids geschieht durch Elektrolyse von Zinkchlorid und Bindung des Zinks an Eisen. Das Zinkchlorid erhält man durch Zersetzung von Zinksulfat mit Chlornatrium. Das Zinksulfat erhält man durch oxydirend-sulfatisirende Röstung der zinkblendehaltigen Erze.

Die Vortheile des Ashcroft-Prozesses sind die nachstehenden: 1. Das geröstete Erz wird von dem grössten Theile seines Zinkgehaltes befreit. 2. Das durch die Behandlung des Röstgutes mit Eisenchloridlauge gebildete Eisenhydroxyd bildet einen geeigneten Zuschlag beim Verschmelzen der Erze (zur Verschlackung der Kieselsäure, der Erden und des zurückgebliebenen Zinks, sowie auch zur Zerlegung von Schwefelblei nach vorgängiger Reduction des Eisenoxyds zu Eisen). 3. Das Lösungsmittel für das Zink wird durch die Elektrolyse regenerirt. 4. Durch die Bildung von Eisenchlorür sowohl wie durch die Verwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid bei der Elektrolyse wird ein erheblicher Theil von elektrischer Energie in den Stromkreis eingeführt.

Verfahren der elektrolytischen Gewinnung des Zinks aus Legirungen.

Bei der Elektrolyse der Zinklegirungen bilden dieselben die Anoden des Stromkreises, so dass die elektromotorische Gegenkraft zum Theil aufgehoben wird.

Man hat sowohl unreines Zink als auch Legirungen des Zinks mit Blei und Silber der Elektrolyse unterworfen.

Die Elektrolyse von bleihaltigem Zink steht auf der Anlage von Aaron Hirsch zu Ilsenburg im Harz unter Benutzung von Wasser als motorischer Kraft in Anwendung. Als Elektrolyt soll man Zinkacetat verwenden. Man gewinnt dort aus unreinen Zinksorten ein reines bleifreies Zink, welches einen so hohen Preis erzielt, dass die Anlage gut rentirt.

Das Verfahren wird geheim gehalten.

Digitized by Google

Rösing[1]) hat ein Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung des Zinks aus dem sogen. Zinkschaum, einem bei der Entsilberung des Zinks erhaltenen Legirungsgemisch von Blei, Silber und Zink vorgeschlagen, welches zu Friedrichshütte in Oberschlesien eine Zeitlang versuchsweise in Anwendung gestanden hat, aber wieder aufgegeben worden ist, weil sich das Abdestilliren des Zinks aus dem Zinkschaum billiger herausstellte als die Elektrolyse desselben. Das Zink ist in verhältnissmässig geringer Menge und unregelmässig vertheilt in dem Zinkschaum enthalten. Dabei ist der letztere so spröde, dass sich Platten aus demselben nicht herstellen lassen. Rösing wendet desshalb den Zinkschaum im pulverisirten Zustande an und giebt den Elektroden eine wagerechte Lage. Als Bäder dienen runde hölzerne Bottiche. Als Elektrolyt wird Zinkvitriol benutzt. Die Anode bildet eine auf dem Boden des Bottichs liegende, mit gepulvertem Zinkschaum bedeckte Bleiplatte.

Ueber derselben ist auf isolirenden Stützen die aus Zinkblech bestehende Kathode angebracht. Mehrere Bottiche sind so über einander gestellt, dass der Elektrolyt dieselben nach einander von oben nach unten durchfliessen kann. Sobald das Zink bis auf eine gewisse Tiefe aus den Körnern des Zinkschaums herausgelöst und die Berührung des Elektrolyten mit dem noch im Zinkschaum enthaltenen Zink beschränkt oder nahezu aufgehoben ist, wird der Zinkschaum aus dem Bade entfernt und einer Saigerung unterworfen, um die aus Blei und Silber bestehende Rinde der Körner zu entfernen und so wieder neue Zink-Oberfläche für die Einwirkung des Elektrolyten zu gewinnen. Der gesaigerte Zinkschaum wird von Neuem der Elektrolyse unterworfen und dann abermals gesaigert. Auf diese Weise lässt man Saigerung und Elektrolyse abwechseln, bis der grösste Theil des Zinks aus dem Zinkschaum entfernt ist. Das zurückbleibende silberhaltige Blei wird abgetrieben. Das Zink, welches blei- und silberhaltig ist, wird zur Entsilberung des Werkbleies verwendet. Wie erwähnt, ist das Verfahren nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

Zur Zeit werden in Friedrichshütte wiederum Versuche der Elektrolyse von Zink-Silber-Blei-Legirungen, welche frei von Oxyden sind, ausgeführt.

Zu Hoboken bei Antwerpen wurden bis vor Kurzem Zink-Silber-Legirungen, welche bei der Entsilberung des Werkbleis mit Hülfe von Aluminium enthaltendem Zink erhalten wurden (Metallhüttenkunde, Bd. I, S. 776), der Elektrolyse unterworfen. Als Anoden verwendete man Platten der gedachten Legirung, als Kathoden Zinkbleche in der Gestalt von kreisförmigen Scheiben von 1 m Durchmesser, welche auf einer horizontalen Spindel befestigt waren. Dieselben lagen über der Oberfläche des Bades und drehten sich so, dass sich die eine Hälfte der Kathoden in der Lösung, die andere Hälfte ausserhalb derselben befand. Durch die Drehung der

---

[1]) (D. R. P. 33589). Preuss. Zeitschr. 1886. S. 91. Dingler 1887. S. 93.

Digitized by Google

Kathoden wurde die Bewegung der Flüssigkeit befördert. Der Elektrolyt war eine Lösung von Chlorzink in Chlormagnesium von 2,2 bis 1,27 spec. Gewichte. Nach der Entfernung des Zinks aus den Anoden bildeten dieselben einen aus Silber (75%) und Blei (12%) bestehenden Schlamm.

Nach den bisherigen Erfahrungen hat die Elektrolyse keinerlei Vortheile gegenüber den anderen Methoden der Scheidung des Zinks vom Silber und Blei aufzuweisen. In Lautenthal ist man vom Aluminiumverfahren abgekommen und beabsichtigt die Destillation einzuführen. Auch in Hoboken arbeitet man zur Zeit wieder nach dem alten Verfahren (Entsilberung ohne Aluminiumzusatz und Abdestilliren des Zinks aus der Le-

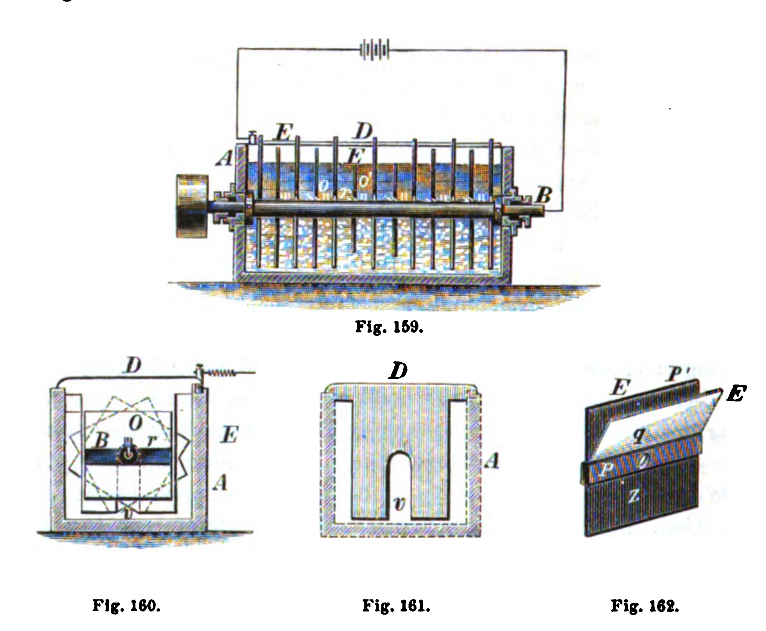


Fig. 159.

Fig. 160. Fig. 161. Fig. 162.

girung). Das erhaltene Zink wird zur Entsilberung des Werkbleies benutzt.

Auf dem Princip, die Bewegung der Flüssigkeit durch rotirende Kathoden zu bewirken, beruht der Apparat von Bridgeman (U. S. A. P. No. 526482 vom 25. Sept. 1894), dessen Einrichtung durch die Fig. 159 bis 162 erläutert ist[1]). A ist der Behälter für den Elektrolyten. In demselben rotirt die mit einer Isolirung r versehene Welle B, an welcher die Kathoden E mit Hülfe von Keilen und Schrauben befestigt sind. Die Schrauben stellen gleichzeitig die Verbindung zwischen Kathoden und Leitung her. D sind die Anoden. In denselben sind, um die Bewegung der Welle nicht zu hindern, Einschnitte v angebracht. Die nähere Einrichtung der Kathode ist aus der Figur ersichtlich. Das Kathodenblech, welches mit Graphit bedeckt wird, ist in

[1]) Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1895. S. 164. Halle a. S.

Digitized by Google

einen Rahmen p_1 aus nichtleitendem Materiale eingespannt. Aus diesem Rahmen kann es, sobald der Niederschlag die gewünschte Stärke erreicht hat, herausgehoben werden. q ist die mit einer Keilnuthe q_1 versehene Oeffnung für den Durchgang der Welle.

Vorschläge zur elektrolytischen Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege.

Eine elektrolytische Gewinnung des Zinks auf trockenem Wege hat bis jetzt noch nicht stattgefunden. Die auf Laboratoriums-Versuche gegründeten Vorschläge zur Gewinnung des Metalles in grossem Maassstabe auf dem gedachten Wege beziehen sich auf die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink sowie von geschmolzenen Gemischen des Chlorzinks mit anderen Chlormetallen (Chlorblei und Chlorsilber).

Borchers[1]) schlägt die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink zwischen Anoden von Kohle und Kathoden von Zinkblech bei Stromdichten von 1000 bis 2000 Ampère per Quadratmeter Kathodenfläche und Spannungen von 3 bis 4 Volt vor. Als Vorzüge dieses Verfahrens, welches an der Anode Chlor zur beliebigen Verwendung und an der Kathode Zink liefert, macht er geltend, dass bei gleichem Kraftverbrauch die Apparate für die Elektrolyse 5 bis 10 mal kleiner ausfallen als bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen der Zinksalze bei Anwendung unlöslicher Anoden und dass die Gewinnung des Chlors ohne Anwendung von Diaphragmen geschieht. Bei Stromdichten von 1000 bis 2000 Ampère pro qm Kathodenfläche soll die Spannung am Bade, selbst wenn die Stromdichte an der Anode erheblich höher ist als an der Kathode, 3 bis 4 Volt nicht übersteigen. Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen der Zinksalze und Anwendung unlöslicher Anoden soll diese Spannung schon überschritten werden, wenn die Stromdichte 500 Ampère auf den Quadratmeter beträgt.

Borchers hat den in den Figuren 163 und 164 dargestellten Apparat[2]) für die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink in grossem Maassstabe angegeben. Fig. 163 ist ein Verticalschnitt durch den Apparat, während Fig. 164 die obere Ansicht eines Theiles des Deckels darstellt. x ist ein Bleikessel von der Gestalt eines umgekehrten abgestumpften Kegels, welcher am oberen Rande eine Nuthe y zur Aufnahme des Deckels z besitzt. Um den obersten Theil des Kessels läuft eine Rinne w herum, in welcher Kühlwasser circulirt. Der Bleikessel ist in einen mit Sand gefüllten Eisenkessel v eingesetzt, welcher letzterer durch eine Rostfeuerung geheizt wird.

Der Bleikessel dient zur Aufnahme des Elektrolyten. Als Anoden

[1]) Elektrometallurgie 1896. S. 296.

[2]) Borchers, Elektrometallurgie S. 295.

Digitized by Google

dienen durch den Deckel des Kessels durchgesteckte Kohlenstäbe t, welche durch eine ringförmige Klammer k leitend mit einander verbunden sind. Die Klammer ihrerseits steht mit der Stromleitung u in leitender Verbindung. Die einzelnen Kohlenstäbe sind da, wo sie durch den Deckel

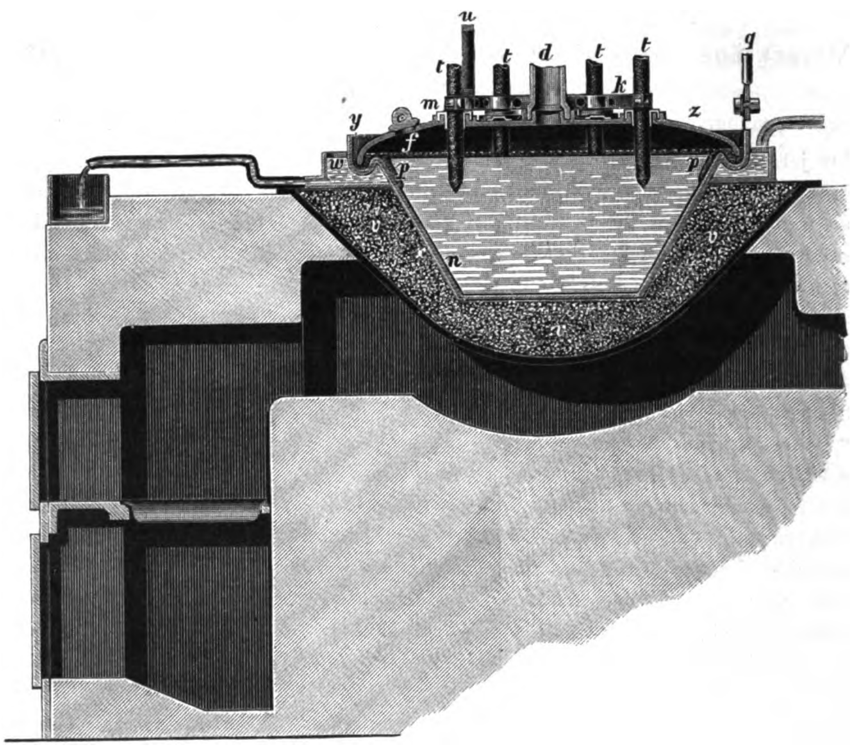


Fig. 163.

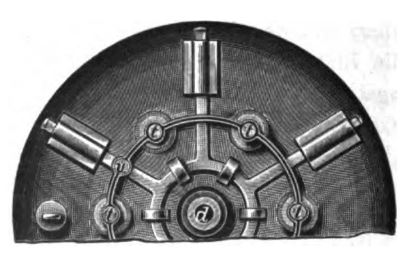


Fig. 164.

hindurchgehen, mit Isolirringen m umgeben. Als Kathoden dienen den Wänden des Bleikessels angepasste Einsätze aus Zinkblech n, welche mit der Stromleitung q verbunden sind. Eine in der Mitte des Deckels befindliche, mit einem Rohr-Ansatze d versehene Oeffnung dient zum Ableiten des bei der Elektrolyse entwickelten Chlorgases, eine zweite durch

Digitized by Google

einen Deckel verschliessbare Oeffnung f zum Einsetzen von Chlorzink während des Betriebes.

Der Betrieb soll geführt werden wie folgt: Man schmilzt so lange Chlorzink in dem Bleikessel ein, bis die geschmolzene Masse die Nuthe y füllt. Alsdann führt man die Kathode n in den Kessel ein, setzt den Deckel auf und lässt Kühlwasser durch die Rinne w fliessen. Den Deckel hält man so lange in der Schwebe, bis sich eine Salzkruste p in der Nuthe und auf dem oberen Rande des Kessels gebildet hat, und lässt ihn dann vollständig nieder.

Alsdann wird der Strom eingeführt. Bei der hohen Dichte desselben (1000 Ampère auf den Quadratmeter Kathodenfläche) wird eine solche Menge von Wärme erzeugt, dass nur noch sehr wenig auf dem Roste gefeuert zu werden braucht. Das Zink setzt sich auf der Kathode, soweit dieselbe nicht von einer Chlorzinkkruste bedeckt ist, ab; das Chlor entweicht durch den Rohransatz d. Um den Kessel stets mit geschmolzenem Chlorzink gefüllt zu halten, setzt man von Zeit zu Zeit durch die Oeffnung f frisches Chlorzink nach. Hat sich an der Kathode eine hinreichende Menge Zink niedergeschlagen, so stellt man die Abkühlung des oberen Theiles des Kessels ein, so dass die Salzkrusten in der Nuthe y schmelzen, hebt dann den Deckel ab, entfernt die Kathode mit dem Zinkniederschlag aus dem Kessel und ersetzt sie durch eine neue Kathode.

Eine Anwendung in der Praxis haben die Borchers'schen Vorschläge und Apparate bis jetzt noch nicht gefunden.

Lorenz[1]) will geschmolzene Gemische von Chlorzink Chlorblei und Chlorsilber der Elektrolyse unterwerfen, wobei sich zuerst Blei und Silber und dann reines Zink ausscheiden soll. Auch dieser Vorschlag hat bis jetzt noch keine Anwendung gefunden.

Verarbeitung von zinkhaltigen Erzen auf verkäufliche Verbindungen des Zinks.

In manchen Fällen werden zinkhaltige Erze auf verkäufliche Verbindungen des Zinks, nämlich auf Zinkoxyd, auf Gemenge von Zinkoxyd, Bleioxyd und Bleisulfat sowie auch auf Zinkvitriol verarbeitet. Die Gewinnung derartiger Verbindungen des Zinks findet in der Regel nur dann statt, wenn die zinkhaltigen Erze zur Gewinnung von metallischem Zink nicht geeignet sind, sei es, dass sie noch andere gewinnbare Metalle (Eisen, Blei, Silber), welche eine Gewinnung von metallischem Zink ausschliessen, enthalten, sei es, dass sie zu arm an Zink sind. Derartige Erze sind besonders zinkhaltige Eisenerze und zinkhaltige Blei- bzw. Blei- Silbererze.

Die Gewinnung von Zinkweiss findet statt im Osten der Vereinigten

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 1895/96. Heft 15. S. 318.

Digitized by Google

Staaten von Nord-Amerika, besonders in den Staaten New-Yersey und Pennsylvanien, die Gewinnung eines Gemenges von Zinkoxyd, Bleioxyd und Bleisulfat in den Staaten Missouri und Colorado der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, die Gewinnung von Zinkvitriol auf Juliushütte und Sophienhütte im Unterharz.

Die Gewinnung von Zinkweiss.

Die Gewinnung von Zinkweiss wird auf den Werken der Lehigh Zinc and Iron Co. zu Bethlehem in Pennsylvanien, auf den Werken der New-Yersey Zinc and Iron Co. zu Newark im Staate New-Yersey, auf den Werken der Passaic Zinc Co. bei Yersey City, Staat New-Yersey und auf den gleichfalls in diesem Staate belegenen Werken der Bergen-Port Zinc Co. bei Bergen-Port betrieben.

Das Material für die Zinkweissgewinnung bildet ein hauptsächlich aus Franklinit und Willemit bestehendes Erzgemenge mit wechselnden Mengen von Galmei und Kalk. Ausserdem treten in diesem Gemenge unregelmässig Rothzinkerz sowie Rhodonit und Tephroit auf. Der Franklinit enthält nach Dürre[1]) 9 bis 20 % Mangan, der Willemit 2 bis 7 %, der seltener vorkommende Rhodonit 42 % und der gleichfalls selten vorkommende Tephroit 54 % Mangan.

Die durchschnittlichen Bestandtheile grösserer Erzmengen giebt Dürre[2]) an wie folgt:

	Taylor-Mine				Sterling-Hill.	
	1.	2.	3.	4.	1.	2.
SiO_2	10,21	11,08	10,33	11,77	4,86	5,15
Fe_2O_3	31,41	27,54	30,36	30,91	30,33	27,62
MnO	15,84	17,63	15,95	10,27	12,30	13,09
ZnO	32,83	35,88	26,84	25,71	29,42	23,38
Al_2O_3	0,21	0,24	1,16	2,01	0,67	0,64
CaO	5,09	2,01	7,15	10,43	12,65	14,37
MgO	—	0,77	1,09	0,99	—	1,98

Früher gemachte Versuche, aus diesem Erzgemenge metallisches Zink herzustellen, scheiterten an dem hohen Eisen- und Mangangehalt desselben, wodurch die Retorten zerstört wurden. Andererseits wurde die Verarbeitung der rohen Erze auf Eisen durch den hohen Zinkgehalt derselben erschwert. Erst dem Amerikaner Samuel Wetherill gelang es, die Erze dadurch verwerthbar zu machen, dass er dieselben mit Hülfe eigenthümlicher von ihm construirter Oefen auf Zinkweiss verarbeitete. Die hierbei verbliebenen eisen- und manganreichen Rückstände, welche nur noch geringe Mengen von Zink zurückhielten, erwiesen sich als ein passendes Material zur Herstellung von Spiegeleisen, welches gegenwärtig aus denselben gewonnen wird.

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1894. S. 185.

[2]) l. c.

Digitized by Google

Wetherill reducirt das Zinkoxyd der Erze in Heerdöfen auf einem von ihm erfundenen Roste bzw. auf einer auf demselben ruhenden Anthracit-Unterlage durch Anthracit zu Zink, welches letztere unmittelbar nach seiner Entstehung durch Luft und durch in den Verbrennungs- und Reductionsgasen enthaltene Kohlensäure zu Zinkoxyd verbrannt wird. Das Gelingen des Prozesses ist bedingt durch die Verwendung reiner oxydischer Erze, wie sie das gedachte Erzgemenge darstellt, durch die Benutzung einer reinen, rauch- und russlos verbrennenden Kohle als Heiz- und Reductionsmaterial, wie sie in dem pennsylvanischen Anthracit gegeben ist, und durch die Anwendung des Wetherill'schen Rostes mit Unterwind.

Das mit den Verbrennungsgasen gemengte Zinkoxyd wird nach vollständiger Verbrennung des Zinks und der Ausscheidung von Kohlen und Aschentheilen abgekühlt und in Säcken aufgefangen, während die eigentlichen Gase durch die Poren der Säcke entweichen.

Was nun die Einrichtung des Ofens, der Kühl- und Condensationsvorrichtungen anbetrifft, so hat der Ofen auf allen gedachten Werken die

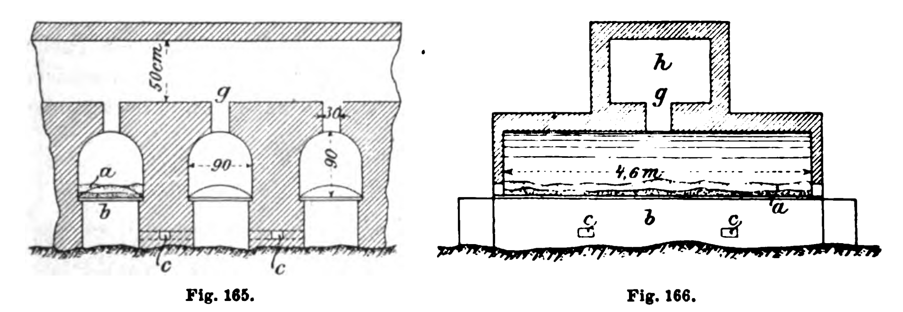


Fig. 165. Fig. 166.

nämliche Einrichtung, während die Kühl- und Condensationsvorrichtungen der verschiedenen Werke nur in unwesentlichen Punkten von einander abweichen.

Der Wetherill'sche Ofen stellt einen an den beiden Enden mit Thüren versehenen überwölbten Canal dar, wie er aus den Figuren 165 und 166 ersichtlich ist. In demselben befindet sich ein Wetherill'scher Rost a. Derselbe stellt eine 35 mm starke Gusseisenplatte dar, in welcher conische Löcher (11 Löcher auf 100 qcm) so angebracht sind, dass das kleinere Ende des abgestumpften Kegels (von 10 mm Weite) nach oben, das grössere Ende (von 25 mm Weite) nach unten gekehrt ist. Durch diese Lage des auf gusseisernen Trägern ruhenden Rostes wird eine Verstopfung der Löcher verhindert. Unter dem Roste befindet sich ein geschlossener Aschenfall b, in welchen durch seitliche Canäle c Unterwind einströmt. Der letztere wird durch einen Ventilator in einen unter den Aschenfällen einer ganzen Reihe von Oefen hinlaufenden Canal geblasen, welcher aus den Figuren 167 und 168 ersichtlich ist[1]).

[1]) Dürre. Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1894. S. 186.

Digitized by Google

In diesen Figuren stellt C den unter dem Oefen a hinlaufenden Canal dar. Aus diesem Canal steigen in dem Mauerwerk zwischen den einzelnen Oefen senkrechte Canäle empor, welche an ihrem oberen Ende durch kleine Horizontal-Canäle mit dem Aschenfall verbunden sind. Diese kleinen Horizontal-Canäle (c in Fig. 165 und 166) sind durch Register verschliessbar, um nach Beendigung der Arbeit und bei Reparaturen den Wind von den einzelnen Oefen absperren zu können.

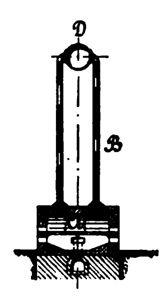


Fig. 167.

In dem den Ofen überspannenden Gewölbe befinden sich Füchse zur Abführung der Gase, der Dämpfe und des Flugstaubs. Bei kleineren Oefen ist für jeden Ofen nur ein Fuchs vorhanden (g in Fig. 165 und 166); die grösseren Oefen (Fig. 167) dagegen besitzen 2 Füchse. Die Gase und Dämpfe gelangen aus den Füchsen entweder direct in einen Sammelcanal (h in Figur 165 und 166) oder, wie auf den Lehigh-Zinkwerken (Figur 167 und 168), zuerst in aufsteigende Eisenrohre B und dann in ein Sammelrohr D. Die einzelnen Oefen sind zu Blöcken vereinigt, welche bis 34 Oefen umfassen (siehe Fig. 168). Die Oefen sind einfache oder doppelte Oefen, je nachdem der Ofen durch die ganze Breite des Mauerblocks hindurchreicht oder

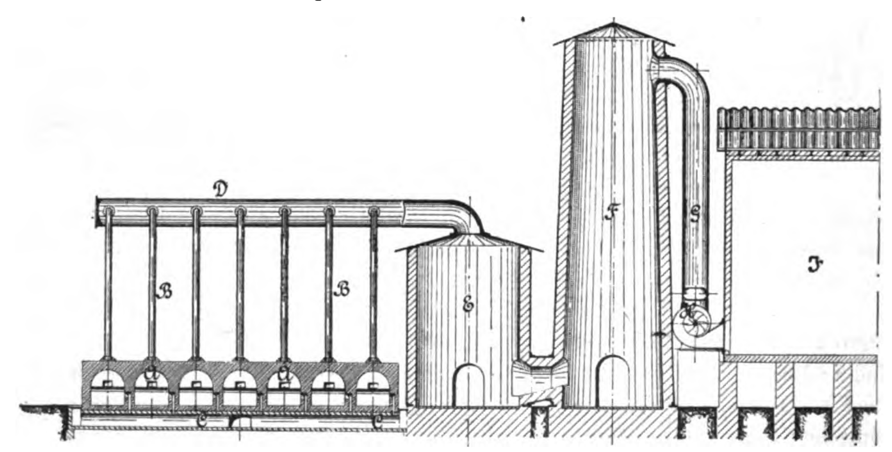


Fig. 168.

nicht. Die Breite der Oefen am Roste beträgt 90 cm; die Länge der einfachen Oefen beträgt 165 cm, der doppelten Oefen 4,60 m.

Die Höhe des Gewölbescheitels über der Heerdsohle beträgt 90 cm Das Fuchsloch hat 900 qcm Fläche. Die Thüren an den kurzen Seiten des Ofens sind in Gewölbebogen von 30 cm Höhe und 82 cm Spannweite angebracht.

Aus den Sammelcanälen bzw. Sammelrohren gelangen die Gase, Dämpfe und der Flugstaub nacheinander in zwei Thürme, in welchen

Digitized by Google

einerseits noch nicht verbrannte Zinkdämpfe vollständig zu Zinkoxyd verbrennen, andererseits mit gerissene Aschen- und Brennstofftheile niedergeschlagen werden sollen.

Die auf den Lehigh-Werken vorhandenen Thürme sind aus der Figur 168 ersichtlich[1]). Aus dem Rohre D gelangt der Gas- und Staubstrom (mit Hülfe eines hinter dem zweiten Thurme angebrachten Ventilators) in den Thurm E, durchzieht denselben von oben nach unten und tritt dann am unteren Ende desselben in den Thurm F ein (von 21 m Höhe und 24 m weitestem Umfang), welchen er von unten nach oben durchströmt. (In manchen Thürmen sollen auch Scheidewände angebracht sein.) Der Strom tritt aus den Thürmen in Kühlkammern. Zwischen dem letzten Thurm und der Kühlkammer ist ein Ventilator eingeschaltet, welcher den Strom in die Kühlkammern drückt. In Fig. 168 ist G das Abzugsrohr für den letzten Thurm, H der Ventilator und J die Kühlkammer.

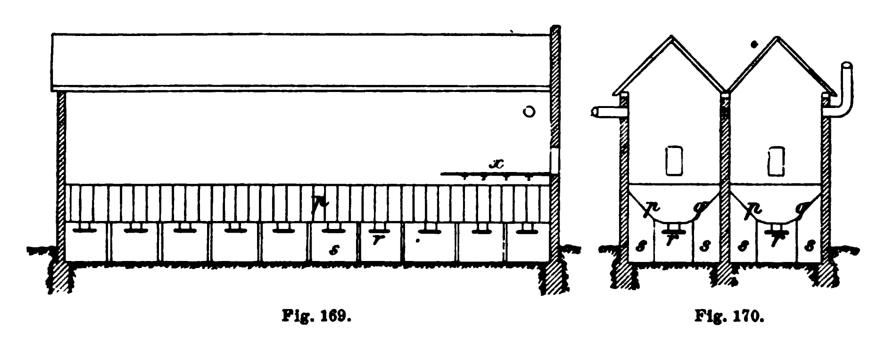


Fig. 169. Fig. 170.

Auf manchen Werken vertheilt sich der Strom in zwei Kühlkammern, welche er der Länge nach durchzieht. In diesen Kammern soll der Gas- und Staubstrom soweit abgekühlt werden, dass sich Zinkoxyd und Gase in Baumwoll- oder Drillichsäcken ohne Beschädigung der letzteren von einander scheiden lassen.

Die Einrichtung der Kühlkammern auf den Lehigh works ist aus den Figuren 169 und 170 ersichtlich[2]). Dieselben sind je 30 m lange, je 6 m breite und bis zum Dachfirst je 13 m hohe Räume, deren Wände aus verputztem Fachwerk bestehen, während das Dach aus Wellblech hergestellt ist. Der Boden wird durch gegeneinander geneigte Eisenbleche p und q gebildet, welche auf Unterstützungsmauern s ruhen. Zur Entfernung des sich in den Kühlräumen niederschlagenden Zinkoxyds sind am Boden mit Schiebern versehene Stutzen r angebracht. x ist ein aus Blech hergestellter Trockenboden zum Trocknen des in den Kühlräumen gesammelten Zinkoxyds.

[1]) Dürre l. c.

[2]) Jahrbuch der K. K. Montanlehranstalten 27. 1879.

Digitized by Google

Aus den Kühlkammern tritt der Strom in die Räume zum Auffangen des Zinkoxyds, die sog. „Sackräume“. In denselben wird der Strom in ein System von unter der Decke hinlaufenden horizontalen Röhren aus Eisenblech vertheilt. Von denselben gehen in Entfernungen von je 90 cm senkrechte, sich nach oben hin fortsetzende Rohrstutzen aus. An den-

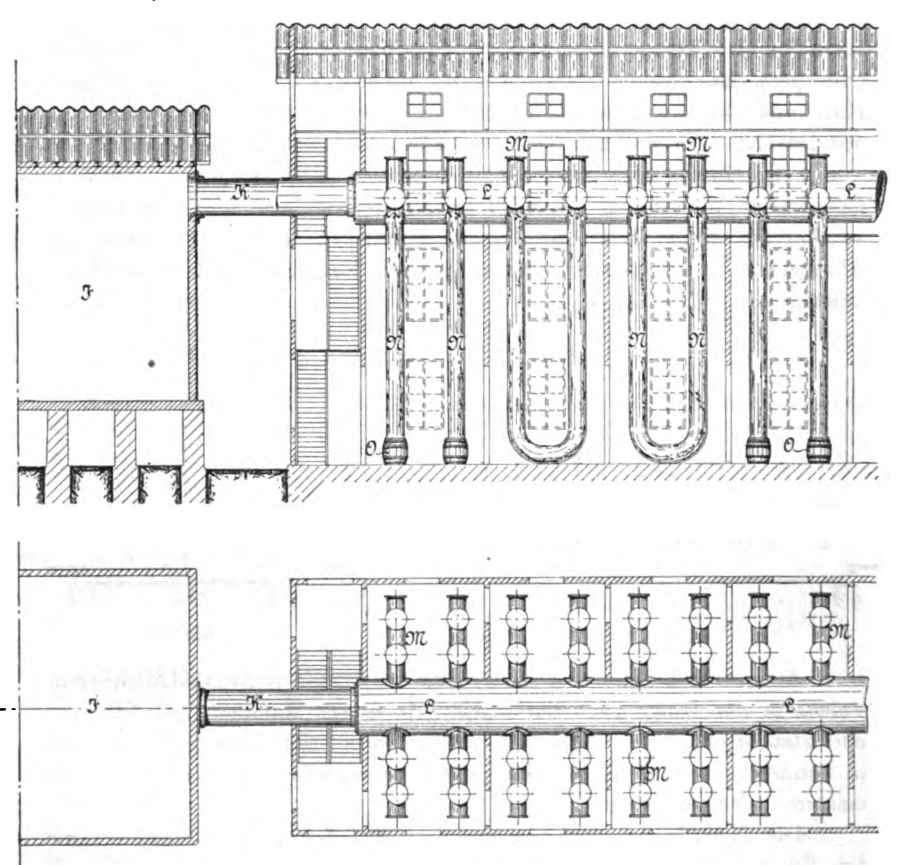


Fig. 171 und 172.

selben sind 9 bis 11 m lange, nach unten hängende Säcke oder Schläuche aus starkem Baumwollenzeug von gegen 60 cm Durchmesser befestigt. Dieselben sind unten offen; auch sind wohl mehrere Säcke unten U-förmig mit einander verbunden. In diesen Säcken bleibt das Zinkoxyd hängen, während die eigentlichen Gase durch die Maschen des Gewebes derselben hindurchtreten und so nach aussen gelangen.

Die Einrichtung der Sackkammern auf den Lehigh works ist aus den Figuren 171 und 172 ersichtlich[1]). K ist das Rohr, welches den Gas-

[1]) Dürre l. c.

Digitized by Google

strom aus der Kühlkammer J in die Sackkammer führt. Dasselbe mündet in das 1,8 m weite Hauptrohr L, von welchem die seitlichen Zweigrohre M ausgehen. N sind die an die Rohrstutzen dieser Zweigrohre angeschlossenen Säcke.

Den obersten Theil der Säcke hat man wohl auf 1,8 m Länge aus Drahtnetz angefertigt, um eine Beschädigung des oberen Theiles derselben durch die noch immer heissen Gase zu verhüten. Das untere offene Ende der Säcke ruht auf dem Boden oder reicht in Fässer, in welchen das durch Abklopfen zu entfernende Zinkweiss angesammelt wird. Auf den Lehigh-Werken sind im Ganzen 708 Säcke vorhanden.

Den Betrieb anlangend, so werden Erz und Anthracit in Erbsengrösse angewendet.

Der Rost wird zuerst mit einer Lage von Anthracit, deren Gewicht nach der Grösse der Rostfläche zwischen 75 und 90 kg schwankt, bedeckt. Sobald diese Brennstofflage bei angelassenem Gebläse in Brand gerathen ist, wird ein Gemenge von Erz und Anthracit auf dieselbe geschichtet. Für einen einfachen Ofen giebt man 112 bis 135 kg Erz und 40% Anthracit vom Erzgewicht, für einen Doppelofen 216 bis 234 kg Erz und gegen 40% vom Erzgewichte an Anthracit auf. Bei regelmässigem Betriebe ist der Ofen nach der Entfernung der Rückstände von der Verarbeitung eines Einsatzes noch so heiss, dass der neu eingeführte Einsatz von selbst in Brand geräth. Die durch die Rostöffnungen eintretende Luft verbrennt den Anthracit zu Kohlensäure. Dieselbe wird beim Emporsteigen durch die Anthracitschicht theilweise zu Kohlenoxyd reducirt. Sowohl dieses Gas als auch der Kohlenstoff der Mischungskohle reduciren das Zinkoxyd zu Zink. Die Dämpfe des letzteren werden sowohl durch den Sauerstoff der im Ueberschusse vorhandenen Luft als auch nach einiger Abkühlung durch die in dem Gasstrome enthaltene Kohlensäure in Zinkoxyd verwandelt, welches durch den Gasstrom fortgerissen wird und mit dem letzteren den Weg durch die oben beschriebenen Apparate macht, um schliesslich in den erwähnten Säcken aufgefangen zu werden.

Die Dauer der Verarbeitung eines Einsatzes hängt von der Grösse der Oefen ab. Dieselbe beträgt in Bethlehem bei einem einfachen Ofen bei 135 kg Erzeinsatz 4 Stunden, auf den Passaic works bei 112 kg Einsatz 6 Stunden. Zur Bedienung von 4 einfachen Oefen ist ein Arbeiter in der Schicht erforderlich. Ausser dem Beschicken und Entleeren liegt demselben ob, die Beschickung hinreichend locker (für den Durchtritt des Windes) und auf der erforderlichen Temperatur zu halten.

Die auf dem Roste verbliebenen Rückstände halten gewöhnlich $2\frac{1}{2}$ bis 4% Zink zurück, so dass der Zinkverlust 10 bis 20% vom Zinkgehalte der Erze beträgt. Der Zinkgehalt der Rückstände kann weder durch Erhöhung der Kohlenmenge noch durch längeres Verweilen der Beschickung im Ofen verringert werden. Er hängt lediglich von der Dicke der Beschickungsschicht ab und ist um so geringer, in je dünnerer Schicht die Beschickung

Digitized by Google

auf dem Roste ausgebreitet ist. So betrug nach einer Reihe von Versuchen[1]) auf den New-Yersey Zinc works der Zinkgehalt der Rückstände bei einer Dicke der Beschickung über dem Rost von 12,5 bis 20 cm und 5 bis 6stündigem Verweilen der Beschickung im Ofen 1,20 bis 4%, bei einer Dicke der Beschickung von 30,5 bis 48 cm und 13½ bis 28stündigem Verweilen der Beschickung im Ofen 8 bis 13%.

Die Rückstände bilden theils zusammengesinterte Kuchen von 50 mm Stärke, theils kleinere Stücke und Staub. Sie enthalten ausser den zurückgebliebenen Bestandtheilen der Erze auch noch den Aschengehalt (15 bis 20%) des Anthracits, sowie Kalk, welcher in manchen Fällen zugeschlagen wird. Ihre chemische Zusammensetzung bewegt sich nach Dürre[2]) in den nachstehenden Grenzen:

Kieselsäure	18	bis	28 %	
Eisenoxyd	29	-	36	-
Thonerde	2	-	9	-
Manganoxydul	10	-	20	-
Zinkoxyd	3	-	15	-
Kalk	8	-	16	-
Magnesia	1	-	4	-

Sie werden in Folge ihres Eisen- und Mangangehaltes auf Spiegeleisen verarbeitet. Das Zinkoxyd sammelt sich in den erwähnten Säcken. In den Canälen, Röhren, Thürmen und Kühlkammern setzt sich ein unreines Zinkoxyd (2 bis 3% der ganzen erzeugten Menge) ab. Dasselbe wird zeitweise (gewöhnlich wöchentlich) aus diesen Räumen entfernt und entweder als Zinkweiss geringerer Qualität in den Handel gebracht oder mit den Erzen in die Zinkweiss-Oefen zurückgegeben oder in Retorten auf metallisches Zink verarbeitet.

Das in den Säcken niedergeschlagene Zinkweiss wird von Zeit zu Zeit, gewöhnlich in Perioden von 2 bis 4 Stunden, durch Schütteln und Beklopfen der Säcke entfernt und in Fässern angesammelt. Ist es feucht, so wird es zuerst auf den in den Kühlräumen angebrachten Trockenböden getrocknet und dann in einem Cylindersieb, dessen Siebfläche aus feinmaschiger Leinwand besteht, gesiebt. Auf einigen Werken (Bethlehem) wird das getrocknete und gesiebte Zinkweiss nach der Füllung der Fässer durch eine an der Seitenwand oder an einer der Querwände des betreffenden Gebäudes angebrachte Presse zusammengedrückt, worauf das Fass aufgefüllt wird. Auch wird Zinkweiss zuerst in gewöhnlichen Säcken gepresst und dann in Fässer verpackt.

Auf den Werken in South Bethlehem (Pennsylvanien) wird das Erz zuerst einer reducirenden Röstung unterworfen, um das Eisen in Oxyduloxyd überzuführen und dann mit Hülfe eines magnetischen Separators in

[1]) Strecker, Jahrbücher der K. K. Montan-Lehranstalten 27. 1879. S. 344.
[2]) l. c.

Digitized by Google

einen eisenarmen und einen eisenreichen Theil geschieden. Der eisenarme Theil, welcher 46,38% Zink, 3,76% Eisen und 6,68% Mangan enthält, wird auf Zink von grosser Reinheit (Sterling Brand) verarbeitet, während aus dem eisenreichen Theil, welcher

29,66 % Zinkoxyd
37,20 - Eisen
9,34 - Mangan

enthält, zuerst Zinkweiss und dann Spiegeleisen gewonnen wird.

Die reducirende Röstung wird in einem durch Gas geheizten rotirenden Röstofen Fig. 173[1]) ausgeführt. Das Erz wird mit 20% seines Gewichtes an Anthracit gemengt und dann mit Hülfe des Elevators A über die geneigte Fläche B in den rotirenden Röstofen C gebracht. Derselbe wird durch Generatorgas, welches in den Taylor'schen Gas-Erzeugern D hergestellt wird, geheizt. Das Erz tritt am unteren Ende des Ofens zu heller Rothglut erhitzt aus, während die verbrannten Gase am oberen Ende des Ofens ausziehen und in die Esse F gelangen. Aus dem rotirenden Ofen gelangen die Erze in den rotirenden Kühler G, durch welchen kalte Luft strömt, während er äusserlich mit Wasser beträufelt wird. Das abgekühlte Erz wird durch den Elevator H in den Füllkasten Z gehoben und dann mit Hülfe von Ventilatorwind durch das Rohr J einem weiteren Elevator zugeführt, welcher es auf das Sieb L hebt. Auf demselben wird der nicht verbrannte Anthracit zurückgehalten. Das durch das Sieb hindurchgegangene Erz gelangt auf die 3 unter einander angebrachten magnetischen Separatoren N. Der nicht magnetische Theil der Erze wird von jedem Separator in den Sammelkasten für die Zinkerze ausgetragen. Der Separator arbeitet mit 50 Ampère Stromstärke und einer Spannung von 80 Volt. Er erfordert zum Betriebe 20 Pferdekraft und kann in 24 Stunden 40 t Erz verarbeiten.

Die Einrichtung der Oefen zur Herstellung des Zinkweisses ist aus den Figuren 174, 175, 176, die Einrichtung zum Auffangen des Zinkweisses aus Fig. 177 ersichtlich. Der Rost der Oefen ist 3 m lang und 1,2 m weit. Die Oefen sowohl wie die Aschenkasten sind an den beiden kurzen Seiten mit Thüren versehen, welche während des Betriebes geschlossen sind. Vom Gewölbe jedes Ofens führen 2 verticale Blechrohre in das Sammelrohr V. Das letztere mündet in eine Kühlkammer, welche mit dem Kühlthurm W in Verbindung steht. Aus diesem Thurme gelangt das Zinkoxyd in das Rohr X und dann mit Hülfe eines Ventilators in die Kühlkammer Y, welche ihrerseits mit der Sackkammer S verbunden ist.

Nachdem der Rost mit einer Lage Anthracit bedeckt worden ist, wird dieselbe angezündet und dann mit einer 12 bis 18 cm starken Lage des Gemenges von Erz und Anthracit bedeckt. Darauf wird Gebläsewind

[1]) v. Ehrenwerth, Das Berg- u. Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago. Wien 1895.

Digitized by Google



eingeführt. Nach etwa 6 Stunden sind 83% des Zinkes der Erze in Zinkoxyd verwandelt. Das letztere setzt sich zum geringeren Theile in der Kühlkammer, zum grösseren Theile in den Säcken des Sackraumes ab.

Auf 100 Th. Franklinit verbraucht man 56 Th. Mischkohle und 46 Th. Heizkohle. Man erhält aus 100 Th. Franklinit 24,50 Th. Zinkweiss mit 99,87% Zinkoxyd und 1,50 Th. unreines Zinkweiss mit 99,34% Zinkoxyd sowie 66,22 Th. Rückstände. Die letzteren werden auf Spiegeleisen und Zinkoxyd verarbeitet. Die Zusammensetzung derselben ist die nachstehende:

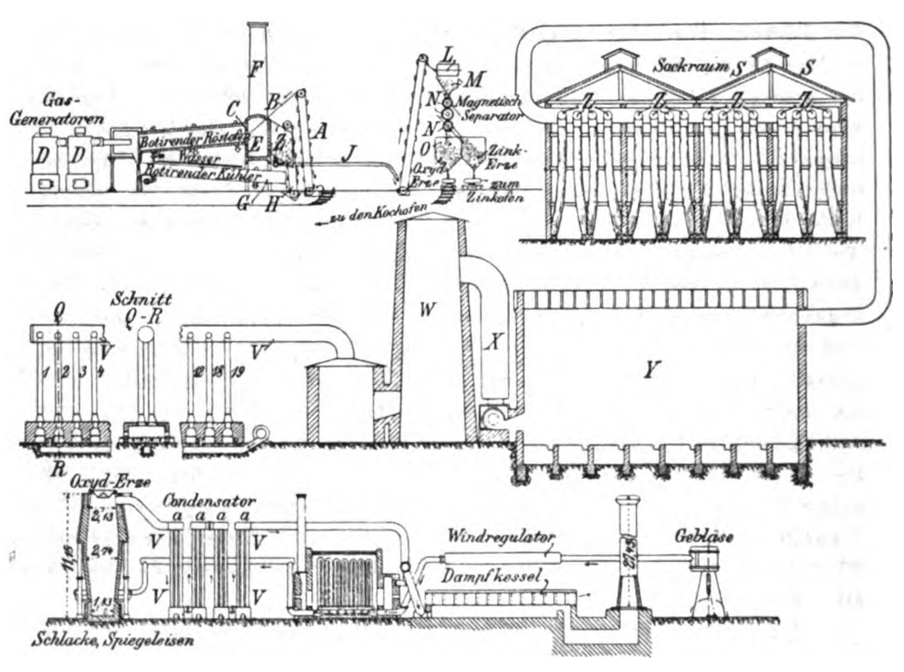


Fig. 173 bis 177.

Zinkoxyd	6,1	%
Eisen	38,98	-
Mangan	10,83	-
Kieselsäure	19,89	-
Phosphor	0,026	-

Das Verschmelzen der Rückstände geschieht in einem 10,6 m hohen Hochofen mit heissem Winde von 480°. Die Zinkdämpfe entweichen mit einer solchen Temperatur aus dem Ofen, dass sie nicht Gelegenheit haben, sich in den oberen Theilen desselben abzusetzen. Die Dämpfe und Gase gelangen aus dem Hochofen, wie Figur 177 darlegt, zuerst in eine aus verticalen Röhren bestehende Vorrichtung V zum Auffangen von Zinkweiss und metallischem Zink und werden dann als Brennstoff zur Dampferzeugung

Digitized by Google

und Winderhitzung benutzt. Der Ofen ist mit 2 Vorrichtungen zum Auffangen des Zinks und Zinkoxyds verbunden, welche abwechselnd benutzt werden, so dass der Betrieb des Ofens während der Reinigung dieser Vorrichtungen nicht unterbrochen zu werden braucht.

Aus 66,22 Th. Rückständen (bzw. 100 Th. Franklinit) erhält man 31,72 Th. Spiegeleisen, 2,32 Th. unreines Zinkoxyd mit 74,16% Zinkoxyd und 57,80 G.-Th. Schlacke. In 24 Stunden werden 10 t Spiegeleisen erzeugt. Zur Herstellung von 100 Th. Spiegeleisen sind 208,6 Th. Rückstände, 114,7 Th. Kalkstein und 208,6 Th. Anthracit erforderlich.

Das Zinkweiss findet in den Vereinigten Staaten ausgedehnte Verwendung als Farbstoff. Es hat gegenüber dem durch Verbrennen des Zinks in Europa hergestellten Zinkweiss den Nachtheil, etwas nachzugilben.

Auf die nämliche Weise wie aus Franklinit enthaltenden Erzen hat man auch aus gerösteter Zinkblende Zinkweiss dargestellt. Ist die Blende nicht totgeröstet, so enthält das Zinkoxyd Zinksulfat. In Bergen-Port bestand die Beschickung aus 315 kg gerösteter Blende und 135 kg Anthracit. Auch in Europa hat man aus gerösteter Blende auf diese Weise ein graues Zinkoxyd hergestellt. In England (Swansea) und in Belgien hat man arme Galmeie und aufbereitete Rückstände der Destillir-Gefässe in ähnlicher Weise auf Zinkoxyd verarbeitet. Enthalten die Erze Bleiglanz, so bildet sich Bleisulfat und Bleioxyd, welche Körper gleichfalls in das Zinkweiss übergehen.

Gewinnung von Gemengen von Zinkoxyd, Bleisulfat und Bleioxyd.

Aus zinkhaltigen Bleierzen entfernt man auf verschiedenen Werken das Zink durch Reduction des Zinkoxyds und Oxydation der entweichenden Zinkdämpfe. Das so gebildete Zinkoxyd, welchem stets grössere Mengen von Bleisulfat und Bleioxyd beigemengt sind, wird aufgefangen und als Farbstoff in den Handel gebracht. Sind die Erze silberhaltig, so geht auch stets ein Theil Silber in die Oxyde über.

Die Ausführung des Prozesses geschieht in Heerdöfen oder in niedrigen Schachtöfen. Er steht in Anwendung zu Joplin, Staat Missouri, und zu Cannon City, Staat Colorado in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika und ist dort als Bartlett-Prozess bekannt.

Zu Joplin[1]), Jasper County, Missouri ist das Erz ein Blende enthaltender Bleiglanz mit 70 bis 73% Blei. Derselbe wird in Doppelheerden mit Luft und Wasserkühlung (unter Zusatz von $2\frac{1}{2}$% Kalk), deren Einrichtung aus den Figuren 178, 179, 180 ersichtlich ist, zuerst auf Blei, zinkhaltigen Bleirauch und Schlacke verarbeitet.

---

[1]) Davey. Trans. A. J. M. E. XVIII. p. 674. Clerc. Ing. and Min. Journal July 4. 1885. Ramsay. Scientif. Americ. Supplement May 14. No. 593. 1887. Transact. A. J. M. E. 1890. February.

Digitized by Google

Der Heerd ruht auf Säulen aus Gusseisen, so dass der Heerdkasten von unten durch Luft gekühlt werden kann. Der Heerdkasten ist durch einen hohlen, gusseisernen, auf dem Boden desselben liegenden Balken in zwei Theile getheilt, welche jeder für sich einen Heerd bilden und unabhängig von einander betrieben werden.

Dieser Balken (partition box genannt) bildet die gemeinschaftliche Hinterwand der beiden Heerde und hat in seinem unteren Theile eine Oeffnung, durch welche er sich mit flüssigem Blei füllt. Auf demselben ruht der aus Gusseisen hergestellte hohle Wasserkasten, in welchem Wasser

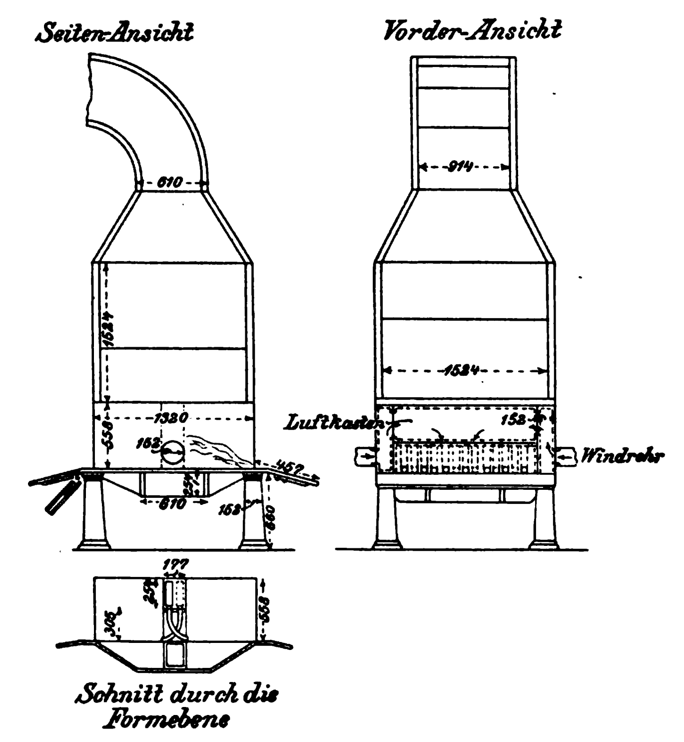


Fig. 178 bis 180.

circulirt und über diesem der gleichfalls aus Eisen hergestellte, der Länge nach in zwei Abtheilungen getheilte Luftkasten, in welchem Luft circulirt. Aus den beiden Abtheilungen des Windkastens gelangt der Wind in eine Reihe von kupfernen Düsen (je 7 für jede Heerdabtheilung), welche durch den Wasserkasten hindurchgehen und den in dem Windkasten vorgewärmten Wind auf den Heerd leiten. Durch den Gebläsewind wird ein Theil des Schwefelbleis in Bleisulfat und Bleioxyd verwandelt, welche Körper sich mit dem unzersetzten Schwefelblei in Blei und Schweflige Säure umsetzen. Ein Theil des Bleis wird verflüchtigt und durch die Luft oxydirt. Ein Theil Schwefelblei wird gleichfalls verflüchtigt und durch die Luft in Blei

Digitized by Google

sulfat verwandelt. Das Schwefelzink wird zuerst in Zinkoxyd verwandelt, welches letztere durch den Brennstoff reducirt wird. Die Zinkdämpfe werden durch die Luft in Zinkoxyd verwandelt. Der Blei- und Zinkrauch wird nach vorgängiger Abkühlung in Säcken aus Wolle aufgefangen und stellt dann ein graues Pulver dar. Dasselbe wird durch Ausbrennen der in ihm enthaltenen kohlehaltigen Körper (Russ und Kohlentheilchen) in Krusten von weisser Farbe verwandelt. Die letzteren werden mit der Schlacke vom Verschmelzen des Bleiglanzes in niedrigen Schachtöfen mit Koks bei sehr hoher Temperatur eingeschmolzen.

Zur Oxydation des verflüchtigten Bleis und Zinks ist im oberen Theil des Schachtofens noch eine Reihe von Windformen angebracht. Man erhält hierbei Blei, Schlacken und Rauch, welcher letztere nach vorgängiger Abkühlung in Säcken aufgefangen wird und ein weisses, als Farbe verwerthbares Product bildet. Die Zusammensetzung desselben ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	I.	II.
$PbSO_4$	65,46	65,00
PbO	25,85	25,89
ZnO	5,95	6,03
Fe_2O_3	0,03	0,02
CaO	0,02	0,02
CO_2	1,53	2,00
SO_2	0,04	—
H_2O	0,69	0,85
Unlösliches	0,08	0,08

In dem beschriebenen Heerde werden in 24 Stunden 13500 kg Erze bei einem Brennstoffaufwand von 13500 kg Steinkohlen verarbeitet.

Zu Cannon City im Staate Colorado steht ein ähnlicher Prozess in Anwendung, wobei man das in den Erzen enthaltene Blei, Silber und Kupfer schliesslich in einem Stein ansammelt.

In Freiberg wurden früher geröstete zinkhaltige Blei- und Silbererze in Flammöfen mit Koks geschmolzen, wobei das reducirte Zink verflüchtigt und als Zinkgrau aufgefangen wurde. Dieser Prozess ist indessen wegen seiner Nachtheile (Verflüchtigung von Blei und Silber) aufgegeben worden.

Die Gewinnung von Zinkvitriol.

Auf der Herzog Julius-Hütte bei Goslar und auf der Sophienhütte bei Langelsheim wird aus den gössere Mengen von Zinkblende enthaltenden Bleierzen des Rammelsbergs Zinkvitriol gewonnen. Diese Erze bestehen aus:

9—12	%	Bleiglanz
27,5—30	-	Zinkblende
1— 1,69	-	Kupferkies
11—16	-	Pyrit
44—47	-	Erden.

Digitized by Google

Die Erden bestehen hauptsächlich aus Schwerspath.

Die Erze werden einer dreimaligen Röstung in Haufen unterworfen wobei ein Theil des Schwefelzinks in Zinksulfat verwandelt wird. Das letztere findet sich besonders im Röstklein, welches desshalb nach jedem Feuer ausgehalten wird. Das erste Feuer findet in bedeckten Haufen von 500 t Inhalt statt und dauert 6 bis 7 Monate.

Beim zweiten und dritten Feuer, welche in Rösthallen ausgeführt werden, lässt man die Haufen unbedeckt. Der Inhalt dieser Haufen beträgt über 500 t Erz. Das zweite Feuer dauert 6 bis 8 Wochen, das dritte Feuer 4 bis 6 Wochen. Das nach den verschiedenen Feuern ausgehaltene Röstklein enthält das Zink theils als neutrales Zinksulfat, theils als basisches Zinksulfat, welches letztere sich durch Wasser nicht auslaugen lässt. Das Röstklein zeigt die nachstehende durchschnittliche Zusammensetzung:

Ag	0,015 %
CuO	1,34 -
PbO	14,44 -
ZnO	19,12 -
Fe_2O_3	22,95 -
SO_3	15,95 -
S	0,60 -
Unlöslicher Rückstand, alkal. Erden, Kohlensäure, Wasser, Spuren von Mn	8,505 -

Das Röstklein wird zur Entfernung des neutralen Zinksulfats aus demselben einer methodischen Auslaugung mit Wasser und Laugen unterworfen und dann nach vorgängiger Trocknung in Flammöfen gemeinschaftlich mit den gerösteten Stückerzen aus dem dritten Feuer in Schachtöfen auf Blei verschmolzen.

Das Auslaugen des Röstkleins wird in horizontal liegenden cylindrischen Trommeln, welche durch Maschinenkraft gedreht werden, bewirkt. Die Mäntel der Trommeln bestehen aus Schmiedeeisen, die Böden aus Gusseisen. Sie besitzen 1,2 m Länge, 1 m Durchmesser und fassen 1 bis $1^1/_4$ t Erz.

Man laugt 4 Male aus und zwar die ersten Male mit noch nicht gesättigten Laugen von dem letzten Auslaugen, die beiden letzten Male mit heissem Wasser. Die Trommeln machen je 25 Umdrehungen in der Minute. Die erste Laugung dauert 15 Minuten, die zweite 25 Minuten, die dritte 10 Minuten und die vierte 5 Minuten. Die erste Lauge (50° B.) und die zweite Lauge (20° B.) werden zu einer Lauge von 30° B. zusammengemischt, geklärt, von Eisen und Gyps gereinigt und dann bis zur Krystallisationsdichte eingedampft, worauf man den Zinkvitriol auskrystallisiren lässt.

Das Klären der Lauge geschieht zuerst in Holzgerinnen von 75 cm Breite und 55 cm Tiefe und dann in gemauerten, innen mit Cement aus-

Digitized by Google

geschlagenen Kasten von 3 m Länge, 1,30 m Breite und 1 m Tiefe. In diesen mit einem Holzrost versehenen Kasten findet auch eine weitere Concentration der Lauge statt, indem man dieselbe durch an Zinkvitriol sehr reiches Röstklein (Röstendecke genannt) durchfiltriren lässt.

Das Reinigen der Lauge, das sogen. „Schieren", besteht darin, dass man die Lauge in Pfannen aus Walzblei von 4 m Länge, 3 m Breite und 0,60 m Tiefe sowie von 12 mm Wandstärke, welche auf einer Platte aus Gusseisen stehen und seitlich mit einer 1 Stein starken Ziegelmauer umgeben sind, bis 24 Stunden lang auf 80 bis 90° C. erhitzt und sie dann in mit Bleiblech ausgekleideten Holzkasten von 3 m Länge, 2,21 m Breite und 1 m Tiefe bis 10 Tage lang stehen lässt. Durch das Erhitzen wird das Eisen in basisches Sulfat verwandelt und scheidet sich zusammen mit dem Gyps und sonstigen schwerlöslichen Körpern in den Kästen aus. Zum Schieren von 7,20 cbm 30° Lauge ist gegen $^1/_2$ t Steinkohle erforderlich.

Die so gereinigte Lauge wird in Siedepfannen aus Walzblei, welche auf einer Gusseisenplatte stehen und die nämlichen Abmessungen besitzen wie die Schierpfannen, auf 50° B. eingedampft und dann in aus Holz hergestellte, mit 3 mm starkem Walzblei ausgekleidete Kühlschiffe abgelassen, in welchen der Zinkvitriol während 6 bis 8 Tagen auskrystallisirt. Das Eindampfen der Lauge von 30° auf 50° B. dauert, gegen 20 Stunden. Der Kohlenverbrauch hierbei beträgt gegen 850 bis 900 kg. Die Kühlschiffe sind 10 m lang, 1,50 m breit und besitzen an den Seitenwänden 40 cm Tiefe, in der Mitte 50 cm. Der krystallirte Vitriol wird getrocknet. Derselbe hat die nachstehende Zusammensetzung:

ZnO	25,45 %
MnO	2,32 -
FeO	0,47 -
SO_3	29,54 -
CuO	Spur
H_2O	41,67 -

Der Mangangehalt verleiht ihm eine schwach rosarothe Farbe.

Die Mutterlauge wird so lange in die Eindampfpfannen zurückgepumpt, bis sie zu unrein wird.

Ein Theil des Zinkvitriols wird auf calcinirten Vitriol verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird er in kupfernen, in der letzten Zeit auch in schmiedeeisernen Kesseln (von 1 m Tiefe und 1,20 m oberem Durchmesser) in seinem Krystallwasser eingeschmolzen, während 3 bis 4 Stunden stetig umgerührt, dann durch Abschäumen von den ausgeschiedenen Verunreinigungen befreit und schliesslich in Holztröge geschöpft, in welchen er mit hölzernen Spateln so lange umgerührt wird, bis er zu einer feinkörnigen Masse erstarrt. Dann wird er zur Ausscheidung der gröberen Stücke gesiebt und in Fässer verpackt. Aus 266 t krystallisirtem Vitriol erhielt man auf Sophienhütte 232 t calcinirten Vitriol bei einem Brennstoff-Aufwand von 78 Raummeter Scheitholz.

Digitized by Google

Cadmium.

Physikalische Eigenschaften.

Das Cadmium hat eine weisse, etwas in das Bläuliche spielende Farbe. Das Gefüge desselben ist dicht, der Bruch hakig. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems. Es ist weich und dehnbar und lässt sich sowohl zu dünnen Blättchen schlagen, als auch zu Drähten ziehen. Hinsichtlich seiner Härte und Festigkeit steht es zwischen Zinn und Gold.

Das spec. Gewicht des gegossenen Cadmiums wird zu 8,604, das des gehämmerten Metalles zu 8,694 angegeben.

Beim Biegen knirscht es ähnlich wie das Zinn.

Das Cadmium schmilzt nach Wood bei 316° C., nach Rudberg bei 320° C., nach Wagner bei 355° C. Sein Siedepunkt liegt nach Becquerell bei 720° C., nach Deville und Troost aber erst bei 860°. Sein Dampf besitzt eine orangegelbe Farbe und verbrennt an der Luft zu braunem Cadmiumoxyd.

Durch einen Zinkgehalt wird das Cadmium spröde.

Es hat die Eigenschaft, den Schmelzpunkt gewisser Legirungen herabzusetzen. So sinkt der Schmelzpunkt der Rose'schen Legirung, welche aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei besteht, bei einem Gehalte von 8 bis 10% Cadmium von $93^3/_4$° C. auf 75° C.

Eine Legirung, welche aus 8 Th. Blei, 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn und 3 Th. Cadmium zusammengesetzt ist, wird schon bei 60° breiig und bei 70° dünnflüssig[1]).

Der Schmelzpunkt des sogen. Sickerlothes, welches aus 37 Th. Blei und 63 Th. Zinn besteht, wird durch Zusatz von 8% Cadmium auf 136° C., durch Zusatz von 25% Cadmium auf 132° erniedrigt[2]).

---

[1]) Lipowitz, Dingler Bd. 158. S. 376.

[2]) Hauer, Dingler Bd. 177. S. 154.

Digitized by Google

Die für die Gewinnung des Cadmiums wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.

An der Luft bis zum Siedepunkte erhitzt, verbrennt das Cadmium zu amorphem, braunem, in der Weissglut unschmelzbarem Cadmiumoxyd. Von Wasser wird es nur dann zersetzt, wenn Wasserdampf und Cadmiumdampf in der Glühhitze aufeinander wirken. In niedrigerer Temperatur dagegen zerlegt es das Wasser nur bei Anwesenheit stärkerer Säuren. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist es löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Zink ausgefällt. Durch Schwefelwasserstoff wird es aus mässig sauren Lösungen als gelbes Schwefelmetall in verschiedenen Farbentönen ausgefällt. Man erhält nach Niederländer (Chemiker-Zeitung 1893 No. 82) Schwefelcadmium von hellgelber Farbe aus Sulfat- oder Chloridlösungen des Cadmiums, wenn man die Einleitung des Schwefelwasserstoffs nach der Ausfällung der Hälfte des Schwefelcadmiums unterbricht, wenn der Schwefelwasserstoff mit dem ausgefällten Schwefelmetalle möglichst wenig in Berührung kommt und wenn der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Dunkelgelbes Schwefelcadmium erhält man bei vollständiger Ausfällung des Schwefelmetalles unter fortwährendem Erwärmen und Bewegen des Niederschlages während der ganzen Zeit der Ausfällung. Zur Erzeugung von dunkelgelbem sowohl wie von hellgelbem Schwefelcadmium wendet man am besten eine zehnprocentige Lösung an.

Schwefelcadmium von orangegelber Farbe erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in fast kochende zweiprocentige, mit 5% Salzsäure versetzte Chloridlösung unter fortwährender Bewegung des Niederschlages während der ganzen Zeit der Ausfällung.

Durch Kohle und Kohlenoxyd wird das Oxyd des Cadmiums in der nämlichen Weise zu Metall reducirt wie das Zinkoxyd zu Zink. Die Reductionstemperatur für Cadmiumoxyd liegt niedriger als die Reductionstemperatur für Zinkoxyd. Da das Cadmium auch bei niedrigerer Temperatur flüchtig ist als das Zink, so lassen sich Cadmium und Zink ohne erhebliche Schwierigkeiten auf trockenem Wege von einander trennen.

Das Cadmiumhydroxyd ist in Ammoniak löslich, während es in einem Ueberschuss von Kali, Natron und Ammonium-Carbonat unlöslich ist.

Das Cadmium legirt sich mit vielen Schwermetallen. Die Legirungen desselben mit Gold, Platin und Kupfer sind spröde, mit Blei und Zinn dagegen dehnbar. Mit Silber und Quecksilber bildet es nur bei gewissen Mischungs-Verhältnissen dehnbare Legirungen.

Zink wird durch einen grösseren Cadmiumgehalt spröde und feinkörnig.

Digitized by Google

Das Material für die Herstellung des Cadmiums.

Das Cadmium findet sich in der Natur als Schwefelmetall, CdS, mit 77,6% Cadmium, welches Mineral unter dem Namen „Greenockit" bekannt ist. Dasselbe findet sich in so geringer Menge und so selten (Bishoptown in Schottland), dass es als Material für die Cadmiumgewinnung nicht in Betracht kommen kann. Dagegen ist das Cadmium in geringer Menge in den meisten Zinkerzen, besonders in der Zinkblende und im Galmei enthalten, beispielsweise in Mengen von 2 bis 5% in spanischen Galmeien, von 2 bis 6% in der strahligen Blende von Przibram, von 1,136% in der Blende von Nuissières, von 0,13 bis 0,21% in den belgischen Blenden. Es findet sich ferner in den oberschlesischen Zinkerzen, sowie in den Zinkerzen vom Harz, von Freiberg, Derbyshire und Cumberland. Bei der Verhüttung dieser Erze auf trockenem Wege sammelt sich das Cadmium in den bei der Destillation erfolgenden zuerst übergehenden, flüchtigen Nebenerzeugnissen, dem Zinkrauch, der Poussière, dem zinkhaltigen Flugstaub an. Auch ist das Zink selbst öfters cadmiumhaltig. Diese Körper nun, besonders der Zinkrauch, die Poussière und der Flugstaub, von welchen die Poussière (Belgien) bis 30% Cadmium enthalten kann, bilden das Material für die Cadmiumgewinnung.

Bei seiner beschränkten Anwendung und bei dem dadurch bedingten niedrigen Preise des Metalles — man benutzt es zur Herstellung von leichtflüssigen Legirungen, zur Darstellung eines als Zahnkitt dienenden Amalgams, zur Herstellung des als gelbe Farbe in der Oelmalerei dienenden Schwefelcadmiums, in der Form von Jod- und Bromcadmium für photographische, und in der Form des Sulfats für medicinische Zwecke — werden nur geringe Mengen von Cadmium aus dem gedachten Materiale hergestellt.

Die Gewinnung des Cadmiums.

Das Cadmium lässt sich sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege gewinnen. Auf elektrometallurgischem Wege hat man eine Gewinnung desselben bis jetzt noch nicht versucht.

Man gewinnt es gegenwärtig grundsätzlich auf trockenem Wege. Die für die Gewinnung des Metalles auf nassem Wege gemachten Vorschläge sind bis jetzt noch nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

Gewinnung auf trockenem Wege.

Die Gewinnung des Cadmiums auf trockenem Wege beruht auf der Eigenschaft des Cadmiumoxyds, durch Kohle und Kohlenoxyd bei niedrigerer Temperatur zu Cadmiumdampf reducirt zu werden als das Zinkoxyd zu Zinkdampf, und auf der Eigenschaft des metallischen Cadmiums, sich bei niedrigerer Temperatur zu verflüchtigen als das metallische Zink.

Digitized by Google

Unterwirft man daher Gemenge von Zinkoxyd und Cadmiumoxyd der Reduction mit Kohle in Retorten bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (Rothglut), so wird das Cadmium zuerst reducirt und als Dampf ausgeschieden und kann daher getrennt von dem Zink in Vorlagen condensirt werden. Hat man Gemenge von Zinkoxyd, Zink, Cadmiumoxyd und Cadmium mit einem verhältnissmässig geringen Cadmiumgehalt, wie sie das Material für die Gewinnung des Cadmiums gewöhnlich darstellt, so erhält man bei der Reduction mit Kohle in den Vorlagen ein staubförmiges Gemenge von metallischem Zink, Cadmiumoxyd, Cadmium, Zinkoxyd und Zink, welches erheblich reicher an Cadmium ist als das der Reduction bzw. Destillation unterworfene Gemenge. Aus diesem angereicherten Material kann man je nach seinem Cadmiumgehalt entweder direct oder nach nochmaliger vorgängiger Anreicherung desselben durch fractionirte Destillation das Cadmium durch den gedachten Destillationsprozess gewinnen.

Das Material für die Gewinnung des Cadmiums wird, wie schon erwähnt, bei der Gewinnung des Zinks durch den Destillationsprozess erhalten, indem das leicht reducirbare und flüchtige Cadmium sich mit Zinkstaub und Zinkoxyd in den an die Vorlagen für die Condensation des Zinks angesetzten Allongen oder in den mit den ersteren verbundenen Flugstaubcanälen absetzt.

Auf den oberschlesischen Hüttenwerken wurde die Cadmiumgewinnung früher in der nachstehenden Weise ausgeführt.

Das Material bildete die sog. Anfangs-Poussière, d. i. der in den ersten 3 bis 4 Stunden der Zinkdestillation in den an die Vorlagen der Muffeln angesetzten Allongen (Blechtuten) aufgefangene Rauch (Zinkstaub). Derselbe wurde, mit Kokaklein gemengt (auf 100 kg Zinkstaub setzte man 0,66 cbm Koksklein), in gewöhnlichen Muffeln mit Vorlagen bei Rothglut einer Destillation unterworfen. Hierbei sammelte sich das Zink zum Theil in den Vorlagen an, während der an Cadmium angereicherte Rauch in den an die Vorlagen angesteckten Allongen (Ballons, Vorstecktuten) aufgefangen wurde. Nach der Verarbeitung von 3 Einsätzen (die Verarbeitung eines Einsatzes dauerte 12 Stunden) wurden die zinkhaltigen Rückstände aus der Muffel entfernt.

Der bei dieser Destillation erhaltene cadmiumreiche Staub wurde mit Holzkohle gemengt, in kleinen cylinderförmigen Retorten aus Gusseisen einer Destillation bei Rothglut unterworfen. Die Retorten waren mit einer Vorlage aus Eisenblech versehen und wurden in der Esse der Galmei-Calcinirräume erhitzt. Das Cadmium sammelte sich in der mit einem durchlöcherten Holzpfropf verschlossenen Vorlage an. Die Verarbeitung eines Einsatzes dauerte 12 Stunden. Nach der Verarbeitung von drei Einsätzen wurden die Rückstände entfernt. Das Cadmium wurde umgeschmolzen und in die Form von dünnen Stangen gegossen.

Gegenwärtig wird auf den meisten Hüttenwerken in Oberschlesien

Digitized by Google

keine Anfangs-Poussière mehr gewonnen. Das Material für die Cadmiumgewinnung bilden die in dem ersten Theile der Flugstaubcanäle (wie sie sich auch an die Kleemann'schen und Dagner'schen Vorlagen anschliessen) niedergeschlagenen Oxyde. Dieselben enthalten über 1 % Cadmium. Sie werden, mit der entsprechenden Menge Reductionskohle gemengt, bei schwacher Rothglut in den für die Zinkgewinnung angewendeten Muffeln einer Destillation unterworfen. Als Vorlagen dienen an die Retorte angesteckte lange conische Blechdüten. Hierbei wird das Cadmium, gemengt mit Cadmiumoxyd, Zink und Zinkoxyd, in der an die Muffel angesetzten Vorlage aufgefangen. Das so angereicherte cadmiumhaltige Material wird, mit Holzkohle gemengt, in kleinen Retorten aus Gusseisen oder Thon reducirt bzw. destillirt. Die Retorten aus Gusseisen (Lipine) besitzen lange conische Blechdüten als Vorlagen. Die Retorten aus Thon besitzen keine Vorlagen. Dieselben liegen geneigt im Ofen und das Cadmium sammelt sich im vorderen Theile derselben an, von wo es durch ein Stichloch entfernt und in Formen gegossen wird.

In den Vorlagen der gusseisernen Retorten sammelt sich das Cadmium als feste erstarrte Masse an. Dasselbe wird in einen Schmelzlöffel eingetragen, mit den aus der Retorte ausgeräumten Oxyden bedeckt und unter einer Decke von Talg umgeschmolzen. Nach dem Umschmelzen lässt man es kurze Zeit abkühlen und giesst es dann in durch Zusammenwickeln von Papier hergestellte Röhren, in welchen es die Form von dünnen Stangen von 60 bis 90 g Gewicht erhält.

Das aus dem vorderen Theile der Thonretorten abgestochene Cadmium wird in einen Löffel abgelassen und direct in zum Aufklappen eingerichtete Formen aus Gusseisen, in welchen es gleichfalls die Gestalt von Stangen erhält, gegossen.

In Lipine erhält man in den mit der Kleemann'schen Vorlage verbundenen Flugstaubcanälen, in welchen noch ein grosser Theil Cadmium verflüchtigt wird, einen Flugstaub mit höchstens 3 % Cadmium. Man erhält einen Flugstaub von 5 bis 6 % Cadmium, wenn an den Vorlagen Ballons aus Eisenblech angebracht werden. Diese Ballons werden nach $1^1/_2$ bis 2 stündiger Betriebszeit des Ofens abgenommen und von dem an den Wandungen derselben anhaftenden Flugstaub durch Ausschütteln entleert.

Der gewonnene Flugstaub wird zunächst in einer gewöhnlichen Zinkmuffel mit einer gegen 1 m langen conisch zulaufenden Vorlage aus Eisenblech weiter verarbeitet. Der Einsatz in die Muffel beträgt 25 kg Flugstaub und 20 kg Cinder. Die Destillation dauert gegen 22 Stunden, die Bearbeitungszeit gegen zwei Stunden.

An den Wandungen der Vorlage setzt sich hierbei ein an Cadmium angereicherter Flugstaub an, dessen Cadmiumgehalt in weiten Grenzen schwankt.

Derselbe wird in gusseisernen Retorten von 50 mm Höhe i. L., 170 mm

Digitized by Google

Breite und ca. 25 mm Dicke, welche mit einer 400 mm langen, conisch zulaufenden Vorlage aus Blech versehen sind, verarbeitet.

Der Einsatz in eine Retorte beträgt 1,25 bis 1,5 kg Flugstaub und 5 bis 6 kg reine und feinkörnige Cinder. An den Wänden der Vorlage setzen sich Cadmium in Perlen und Cadmiumoxyd ab. Dieses Gemenge wird in einem kleinen gusseisernen Löffel unter einer Schicht Talg erhitzt, worauf das geschmolzene metallische Cadmium in Stangenform gegossen wird.

Die Rückstände aus den Muffeln und Retorten gelangen zur Ofenbeschickung zurück.

Auf Paulshütte in Oberschlesien benutzt man als cadmiumhaltiges Material Flugstaub aus den mit der Dagner'schen Vorlage verbundenen Canälen.

Derselbe enthält 3 bis 4% Cadmium und wird, wie der Flugstaub von Lipine, in gewöhnlichen, mit einer conischen Blechvorlage versehenen Zinkmuffeln einer (24 stündigen) Destillation bei Rothglut unterworfen.

Man erhält hierbei einen an Cadmium angereicherten Flugstaub mit 20% Cadmium. Derselbe wird mit Cindern gemengt in einer cylindrischen Thonretorte von 1,25 m Länge und 25 cm Durchmesser einer 24 Stunden dauernden Destillation unterworfen. Der Einsatz in eine Retorte beträgt 15 kg. Die Thonretorte besitzt keine Vorlage und ist nach dem vorderen Ende des Ofens zu geneigt. Das Cadmium condensirt sich im vorderen Theile der Retorte und wird aus demselben durch ein Stichloch in einen Löffel abgelassen, aus welchem es direct in Stangenform gegossen wird.

Die Rückstände aus den Retorten werden der Beschickung für die Zink-Destilliröfen zugeschlagen.

Zu Engis in Belgien[1]) wird Zinkstaub mit einem durchschnittlichen Cadmiumgehalt von 1,5 bis 1,6% mit Steinkohlenpulver in belgischen Oefen, welche 3 Reihen von kleinen gusseisernen Röhren mit gusseisernen Vorlagen und Allongen aus Eisenblech besitzen, auf angereicherten Staub mit 6% Cadmium verarbeitet. In 11 Röhren werden in 12 Stunden 100 kg Staub auf 13 bis 14,5 kg angereicherten Staub verarbeitet. Der angereicherte Staub wird in den nämlichen Oefen und Röhren auf Cadmium verarbeitet. In 12 Stunden werden in 4 Röhren 13 bis 14,5 kg angereicherten Staubes durchgesetzt.

Das Cadmium sammelt sich in den Vorlagen an und wird, damit es möglichst wenig Eisen und Zink aufnimmt, in Zwischenräumen von je 1 Std. gezogen und in Formen gegossen. Die Destillationsrückstände werden mit 0,30% Cadmiumgehalt abgesetzt. Von dem Cadmiumgehalt des ersten Staubes werden 30,12% Cadmium ausgebracht. 21,17% dieses Cadmium-

[1]) Städler, Journ. für pract. Chemie 1864, Bd. 91. S. 359. Dingler, Bd. 173. S. 286.

gehaltes verbleiben in den Rückständen und 48,71% werden verflüchtigt. Man erhält drei Sorten Cadmium. Die reinste sehr biegsame Sorte macht ungefähr die Hälfte des gewonnenen Cadmiums aus. Die zweite Sorte enthält 75% Cadmium und lässt sich nur schwer biegen, ohne indess hierbei zu zerbrechen. Die schlechteste dritte Sorte enthält nur 40% Cadmium und ist sehr brüchig. Die Cadmiumsorten von geringerer Qualität werden durch fractionirte Destillation gereinigt. Ein in Oberschlesien hergestelltes Cadmium zeigte nach R. Wagner die nachstehende Zusammensetzung:

Cd	94,86
Zn	4,96
Fe	0,23.

(Spec. Gew. 8,528. Schmelzpunkt 368° C.)

Cadmiumgewinnung auf nassem Wege.

Der nasse Weg der Cadmiumgewinnung ist bis jetzt noch nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

Derselbe ist sowohl für cadmiumhaltigen Zinkrauch als auch als für cadmiumhaltiges Zink vorgeschlagen worden[1]).

Die älteren Vorschläge beruhen darauf, dass bei Behandlung der gedachten Körper mit Salzsäure das Zink vor dem Cadmium in Lösung geht und dass in Lösung gegangenes Cadmium durch Zink im metallischen Zustande niedergeschlagen wird.

Die gedachten Körper werden mit so viel Salzsäure behandelt, dass ein Theil Zink ungelöst bleibt und das etwa in Lösung übergegangene Cadmium metallisch niederschlägt. Etwa vorhandenes Blei bleibt gleichfalls im Rückstande, bzw. wird es, falls es in Lösung gegangen ist, durch das Zink niedergeschlagen. Der so an Cadmium angereicherte Rückstand wird dann so lange mit Salzsäure behandelt, bis etwas Cadmium in der Lösung bleibt, ein Beweis, dass alles Zink aus dem Rückstande gelöst ist. Das Cadmium wird durch Zinkstäbe aus der Lösung ausgefällt. Die aus Cadmium und Blei bestehende Masse wird der Destillation unterworfen. Aus der Zinklösung soll das Zink (nach vorgängiger Neutralisirung derselben durch Zinkstaub) durch Kalkmilch als Hydroxyd niedergeschlagen werden.

Andere Vorschläge der Gewinnung von Schwefelcadmium bzw. Cadmiumoxyd aus dem Flugstaube der Zink-Destilliröfen und Blende-Röstöfen Oberschlesiens sind von Kosmann[2]) gemacht worden.

Der Flugstaub der Zinkdestilliröfen, dessen Zusammensetzung S. 194 angegeben ist, soll mit neutralem Ammoniumcarbonat behandelt werden, wodurch das Zink in Lösung geht, während das Cadmium in Carbonat

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1862. S. 305.

[2]) Preuss. Minist.-Zeitschr. 1883. S. 238.

Digitized by Google

verwandelt wird und ungelöst bleibt. Aus der Lösung wird durch Abdestilliren des Ammoniaks und eines Theils der Kohlensäure basisches Zinkcarbonat gewonnen und durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt, während aus dem Rückstande, welcher aus Bleicarbonat und Cadmiumcarbonat besteht, Blei und Schwefel-Cadmium oder Cadmiumoxyd hergestellt werden sollen. Zu diesem Zwecke wird er geglüht, um das Bleicarbonat in Bleioxyd überzuführen, und dann mit Bleizuckerlösung digerirt, um das Blei in Lösung zu bringen. Aus der erhaltenen Lösung wird durch Einleiten von Kohlensäure das Blei als Bleiweiss ausgefällt. Der verbliebene Rückstand, welcher das Cadmium — sei es als Carbonat oder Oxyd — enthält, wird zur Gewinnung von Schwefelcadmium mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche letztere das Cadmium in Lösung bringt. Aus der Lösung wird das Cadmium durch Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium ausgefällt. Zur Herstellung von Cadmiumoxyd behandelt man den Rückstand mit Salpetersäure, dampft die erhaltene Cadmiumnitrat lösung ein und zersetzt das Cadmiumnitrat durch Erhitzen, wobei man als Rückstand braunes Cadmiumoxyd erhält.

Dieses Verfahren ist nicht zur practischen Einführung gelangt.

Der Flugstaub von der Röstung der oberschlesischen Blende enthält gleichfalls Cadmium. Die Zusammensetzung dieses Flugstaubs, welcher aus einem in Wasser löslichen und aus einem in Wasser unlöslichen Theil besteht, ist aus den nachstehenden Analysen[1]) ersichtlich. Der Flugstaub No. I stammt von Silesiahütte, No. II von der Godullahütte.

I. Silesia-Hütte.

	Löslich in Wasser	Unlöslich in Wasser	Unlösliches in 100 Th. Unlöslichem
ZnO	17,144	7,192	16,809
PbO	—	6,285	14,690
CdO	0,874	1,147	2,680
TlO	0,006	—	—
FeO	1,896	—	—
MnO	1,332	0,042	0,098
		Mn_3O_4	
Fe_2O_3	2,900 (zus. mit Al_2O_3)	9,043	21,135
Al_2O_3		3,115	7,280
CaO	0,714	0,478	1,117
MgO	0,168	0,440	1,028
As_2O_3	—	0,401	0,937
P_2O_5	—	0,263	0,614
SO_3	20,430	6,612	15,453
H_2O	11,400	—	—
Rückstand	—	7,765	18,146
	56,864	42,786	99,997
	99,650		

[1]) B.- u. H.-Ztg. 1862. S. 505.

[2]) Kosmann, l. c. S. 231.

II. Godulla-Hütte.

	Löslich in Wasser	Unlöslich in Wasser	Unlösliches in 100 Th. Unlöslichem
ZnO	10,991	9,532	15,430
PbO	—	8,980	14,486
CdO	1,120	1,518	2,449
TlO	0,006	—	—
FeO	1,676	—	—
MnO	0,481	1,591 Mn_3O_4	2,566
Fe_2O_3	2,940	15,928	25,696
Al_2O_3	1,191	4,601	7,423
CaO	0,464	1,071	1,640
MgO	1,337	0,858	1,065
As_2O_3	—	1,280	2,066
P_2O_5	—	0,394	0,604
SO_3	13,320	9,061	15,101
H_2O	4,850	—	—
Rückstand	—	6,804	10,976
	38,376	61,618	99,502
	99,994		

Kosmann schlägt nun vor, den Flugstaub zuerst mit Wasser und dann mit Schwefelsäure zu behandeln. Der Cadmiumgehalt desselben geht theils als Cadmiumsulfat in die wässrige Lösung über, theils wird er durch die Schwefelsäure in Lösung gebracht. Beide Lösungen werden vereinigt und dann erwärmt, um Eisen und Gyps niederzuschlagen. Alsdann wird aus der durch Wasser verdünnten Lösung das Cadmium als Schwefelcadmium niedergeschlagen. Das Arsen wird ebenfalls als Schwefelarsen niedergeschlagen, welcher Körper die Farbe des Schwefelcadmiums verbessern soll.

Will man Cadmiumoxyd herstellen, so soll das Schwefelcadmium geröstet werden, bei welchem Prozesse das Arsen als Arsenige Säure verflüchtigt und aufgefangen werden soll.

Auch dieses Verfahren ist nicht zur Einführung gelangt.

Gewinnung des Cadmiums auf elektrometallurgischem Wege.

Borchers (Elektrometallurgie 1895 S. 298) erhielt bei Laboratoriums-Versuchen das Cadmium aus Lösungen desselben bei Stromdichten von 60 bis 150 Ampère per Quadratmeter in compacter Gestalt. Es lässt sich hiernach leichter als das Zink in brauchbarer Form gewinnen.

Auch Brand[1]) ist bei Versuchen, aus durch Zink und andere Me-

[1]) Dammer, Chem. Technol. Bd. II. S. 33, 687.

Digitized by Google

talle verunreinigtem Cadmium mit Hülfe des Stromes reines Metall zu gewinnen, zu günstigen Ergebnissen gelangt, da die Spannung am Bade eine sehr geringe und das Metall vollkommen rein war.

Als Anoden verwendete er gegossene Platten von Roh-Cadmium mit 88,7% Cadmium, 8,5% Zink, 1,45% Blei, 1,35% Kupfer sowie geringen Mengen von Antimon, Arsen, Wismuth und Eisen, als Elektrolyt Cadmiumsulfat mit 80 g Cadmium und 5% freier Schwefelsäure im Liter Lösung. Bei einer Elektroden-Entfernung von 5 cm und einer Stromdichte von 12,8 Amp. betrug die Spannung im Bade nur 0,042 Volt, weil durch die Auflösung des Zinks und das Verbleiben desselben im Elektrolyten eine grosse Menge elektrischer Energie in den Stromkreis eingeführt wurde. Die Spannung stieg auf 0,048 Volt, als der Elektrolyt 46,4 g Zink und 4 g Cadmium im Liter (sowie 5% freie Schwefelsäure) enthielt.

Digitized by Google

Quecksilber.

Physikalische Eigenschaften.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. Es besitzt eine silberweisse, etwas in das Blaue spielende Farbe und vollkommenen Metallglanz. In dünnen Schichten ist es nach Melsens mit blauer, etwas in das Violette spielender Farbe durchscheinend. Es erstarrt nach Cavendish bei — 39,38°, nach Hutchins bei — 39,44° und nach Mallet bei — 38,85°. Beim Erstarren erleidet es eine Contraction und bildet dann eine weisse, sehr ductile und hämmerbare Masse, welche sich mit dem Messer schneiden lässt. Bei der Berührung mit der menschlichen Haut zieht dieselbe Brandblasen wie glühende Metalle.

Das specifische Gewicht des flüssigen Quecksibers bei 0° ist nach Regnault 13,5959, nach Kopp 13,595, nach Biot und Arago 13,589. Das spec. Gewicht des festen Quecksilbers ist 14,1932.

Es krystallisirt in den Formen des regulären Systems.

Die specifische Wärme des festen Quecksilbers ist zwischen — 78° und — 40° = 0,0247, die des flüssigen Metalles zwischen 0° und 100° = 0,0333. Seine Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom ist nach Matthiessen bei 22,8° = 1,63, wenn die des Silbers bei 0° zu 100 angenommen wird. Seine Wärmeleitungsfähigkeit ist nach Calvert und Johnson 677, wenn die Wärmeleitungsfähigkeit des Silbers zu 1000 angenommen wird.

Das Quecksilber ist schon bei gewöhnlicher Temperatur (nach Merget sogar schon unter — 44°) in geringem Maasse flüchtig, wie sich daraus ergiebt, dass ein über ein Gefäss mit Quecksilber gehängtes Goldblättchen sich bei gewöhnlicher Temperatur mit einem weissen Beschlage von Gold-Amalgam überzieht.

Es siedet nach Dulong und Petit bei 360°, nach Regnault bei 357,25° und verwandelt sich hierbei in einen farblosen Dampf, dessen Dichte zwischen 6,7 und 7,03 angegeben wird.

Die Schnelligkeit, mit welcher das Quecksilber sich beim Kochen verflüchtigt, hängt in hohem Grade von seiner Reinheit ab. Dieselbe wird hauptsächlich durch Blei und Zink beeinträchtigt, und umgekehrt durch Platin befördert. So zeigte Millon, dass von reinem Quecksilber in der nämlichen Zeit (unter sonst gleichen Umständen) die 13fache Menge ver-

Digitized by Google

flüchtigt wurde wie von Quecksilber, welchem 1/10000 Blei zugesetzt war. Platin vermehrte die Schnelligkeit der Verdampfung, wenn es 1—2 Tage lang mit Quecksilber bei 50—80° digerirt wurde. Iridium, Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Nickel, Cadmium und Arsen sind ohne Einfluss auf die Schnelligkeit der Dampfbildung.

Die Cohäsion des reinen Quecksilbers übertrifft bei gewöhnlicher Temperatur erheblich die Adhäsion desselben an leichteren Körpern. Es bildet daher, wenn es über eine geneigte Papier- oder Glasfläche fliesst, abgerundete Massen oder Tropfen. Ist es unrein, so lässt es ein Häutchen auf den gedachten Flächen zurück und fliesst nicht mehr in runden, sondern in länglichen Tropfen über dieselben. Auch giebt es dann beim Schütteln mit trockener Luft ein schwarzes Pulver. Durch starkes Schütteln des Quecksilbers mit verschiedenen Flüssigkeiten, sowie durch Zusammenreiben desselben mit gewissen Körpern, wie Zucker und Fett, wird es zu einem feinen dunkelgrauen Pulver zerstäubt.

Die Dämpfe des Quecksilbers wirken äusserst nachtheilig auf den animalischen Organismus ein. Es sind daher bei allen Operationen, bei welchen sich Quecksilberdämpfe entwickeln, besondere Vorsichtsmaassregeln zum Schutze der dabei beschäftigten Personen erforderlich.

Die für die Gewinnung des Quecksilbers wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.

Das reine Quecksilber verändert sich in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Auch durch längeres Schütteln mit Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlensäure wird es nicht verändert. Dagegen überzieht es sich in feuchter Luft allmälich mit einer dünnen Haut von Quecksilberoxydul (Hg_2O). Unreines Quecksilber überzieht sich schon in trockener Luft mit einer Oxydschicht.

Wird Quecksilber längere Zeit hindurch (bis 350°) an der Luft erhitzt, so oxydirt es sich zu rothem Quecksilberoxyd (HgO), welches nach Pelouze krystallinisch ist. Dasselbe zerfällt im Sonnenlichte allmälich in Quecksilber und Sauerstoff. Beim Glühen wird es in kurzer Zeit vollständig unter Verflüchtigung von Quecksilber zerlegt. Bei der Abkühlung findet eine theilweise Rückbildung des Quecksilberoxyds statt. Das beim Glühen des letzteren überdestillirte Quecksilber ist daher durch Oxyd verunreinigt und in Folge dessen zähflüssig.

Das auf nassem Wege durch Ausfällen aus einem Quecksilberoxydsalz hergestellte Quecksilberoxyd besitzt eine gelbe Farbe (hell pomeranzengelb). Dasselbe soll nach Pelouze eine amorphe Modification des Quecksilberoxyds darstellen.

Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf Quecksilber.

Digitized by Google

Concentrirte kochende Schwefelsäure dagegen löst es unter Entwickelung von Schwefliger Säure auf. Ist hierbei Quecksilber im Ueberschuss vorhanden, so entsteht das Oxydulsalz; ist dagegen Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden, so entsteht das Oxydsalz.

Salzsäure greift Quecksilber überhaupt nicht an.

Salpetersäure löst das Quecksilber schon im verdünnten Zustande zu Quecksilbernitrat auf und zwar erhält man das Oxydulsalz bei einem Ueberschusse von Quecksilber und bei Anwendung kalter Säure, das Oxydsalz beim Erwärmen mit einem Ueberschusse von Säure bzw. mit stärkerer Säure.

Die Oxydulsalze sowohl wie auch die Oxydsalze der Sulfate und Nitrate des Quecksilbers werden durch Wasser in sich lösende saure und in ungelöst bleibende basische Salze zerlegt. Die Oxydulsalze werden beim Erhitzen auch in Metall und Oxydsalze zerlegt.

Durch Königswasser wird das Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) verhältnissmässig leicht aufgelöst.

Chlor im gasförmigen Zustande sowohl wie in Wasser gelöstes Chlor wirken bei gewöhnlicher Temperatur so auf das Quecksilber ein, dass unter Ausscheidung eines grauen Pulvers von Quecksilber Quecksilberchlorür entsteht. Kochendes Quecksilber verbrennt in Chlorgas mit gelbrother Flamme zu Quecksilberchlorür ($HgCl$) und Quecksilberchlorid ($HgCl_2$).

Das Quecksilberchlorid, das sog. Sublimat, stellt man durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser oder von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder durch Umsetzen von Quecksilberoxydsulfat mit Chlornatrium dar. Das Quecksilberchlorür, „Calomel“ genannt, stellt man durch Behandlung von Quecksilberchlorid mit Quecksilber oder durch Ausfällung aus Quecksilberoxydulsalzen mit Hülfe von Salzsäure her. Das Chlorid sowohl wie das Chlorür des Quecksilbers besitzen eine weisse Farbe und lassen sich durch Erhitzen verflüchtigen, das Chlorür ohne zu schmelzen. Das Chlorid ist leicht löslich in Wasser. Das Chlorür dagegen ist weder in Wasser noch in verdünnten Säuren löslich.

Schwefelquecksilber, HgS, die für den Hüttenmann wichtigste Verbindung des Quecksilbers, welche in der Natur als Zinnober vorkommt, erhält man durch Zusammenreiben von Schwefelblumen mit Quecksilber oder durch mässiges Erhitzen des Gemenges beider Körper als amorphe schwarze Masse. Erhitzt man diese Masse zum Schmelzen, so verflüchtigt sich das Schwefelquecksilber und lässt sich als ein braunrothes krystallinisches Sublimat auffangen. Dasselbe wird beim Pulvern scharlachroth und bildet den künstlichen Zinnober.

Derselbe lässt sich durch schwaches Erhitzen bei Luftabschluss in schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber überführen. Erhitzt man indess stärker, so sublimirt wieder das rothe Schwefelquecksilber. Der natürliche Zinnober wird bei 200° dunkel und beginnt sich zu verflüchtigen; bei 350° verflüchtigt er sich schon in hohem Maasse. Zur vollkommenen

Digitized by Google

Verflüchtigung ist schwache Rothglut (500—600° C.) erforderlich. Bei Luftzutritt verbrennt er (schon bei 350°) unter Ausscheidung des Quecksilbers zu Schwefliger Säure.

Durch die Einwirkung des Lichts wird das rothe Schwefelquecksilber dunkler und nimmt nach längerer Zeit in Folge der Ausscheidung von freiem Quecksilber eine schwarze Farbe an. Das spec. Gewicht des künstlichen Zinnobers ist nach Boullay = 8,124, während das spec. Gew. seines Dampfes nach Mitscherlich = 5,51 ist. Man nimmt desshalb an, dass bei der Verdampfung des Schwefelquecksilbers eine theilweise Dissociation desselben stattfindet.

Schwefelquecksilber lässt sich auf nassem Wege darstellen durch Einwirkenlassen von Polysulfiden der Alkalimetalle auf metallisches Quecksilber sowie durch Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff oder von Sulfiden der Alkalimetalle auf Lösungen von Quecksilberoxydsalzen. Man erhält in diesen Fällen schwarzes Schwefelquecksilber. Bringt man das letztere mit Polysulfiden der Alkalimetalle zusammen, so geht es in der Kälte langsam, beim Erwärmen aber schnell in rothes Schwefelquecksilber über. Man erklärt diesen Vorgang, welcher zur Herstellung von künstlichem Zinnober auf nassem Wege angewendet worden ist, dadurch, dass sich das schwarze Schwefelquecksilber in Polysulfidlösungen der Alkalimetalle löst und aus den Lösungen als rothes Schwefelquecksilber auskrystallisirt.

Das Schwefelquecksilber wird durch heisse Salpetersäure nicht angegriffen. Durch Königswasser wird es unter Bildung von Schwefelsäure und unter Abscheidung von Schwefel rasch gelöst.

Das Schwefelquecksilber bildet mit den Sulfiden der Alkalimetalle Doppel-Sulfide, z. B. mit Schwefelkalium das Doppelsulfid: $HgS, K_2S + xH_2O$. Der Wassergehalt derselben ist je nach der Temperatur und der Concentration der Lösung verschieden. Ein Theil dieser Doppel-Sulfide ist bei Anwesenheit von ätzenden Alkalien in Wasser löslich, zerfällt indess bei einem gewissen Grade der Verdünnung wieder in seine Bestandtheile.

Mit Quecksilbersalzen und mit Kupfersalzen bildet das Schwefelquecksilber besondere Doppel-Verbindungen. So erhält man beispielsweise beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Quecksilberchlorid zuerst einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung: $2\,HgS + HgCl_2$, welcher bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf denselben gelb und schliesslich schwarz wird. Durch Kupferchlorürnatriumlauge wird Schwefelquecksilber in Lösung gebracht.

In Brom ist das Schwefelquecksilber löslich.

Wird Schwefelquecksilber an der Luft bis zu schwacher Rothglut erhitzt, so verbrennt der Schwefel desselben mit blauer Flamme zu Schwefliger Säure, während das Quecksilber dampfförmig ausgeschieden wird. Die Verbrennung beginnt schon bei 350°.

Digitized by Google

Durch Wasserdampf wird das Schwefelquecksilber nach Regnault theilweise zersetzt, indem Schwefelwasserstoff gebildet und Quecksilber sowie ein schwarzes Sublimat ausgeschieden werden.

Wird Schwefelquecksilber mit Kohle geglüht, so tritt nach Berthier eine theilweise Zersetzung desselben ein, indem unter Ausscheidung von Quecksilber Schwefelkohlenstoff gebildet wird.

Durch Glühen mit anderen Metallen, welche eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel besitzen als das Quecksilber, beispielsweise mit Eisen, Zinn, Antimon, wird das Quecksilber in Dampfform frei, während der Schwefel an die betreffenden Metalle gebunden wird.

Kupfer und Zink sollen nach Heumann den Zinnober schon bei der Siedetemperatur des Wassers, unter Druck sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen.

Erhitzt man Schwefelquecksilber mit Kalk, so wird das Quecksilber unter Bildung von Schwefelcalcium und Calciumsulfat dampfförmig ausgeschieden nach der Gleichung:

$$4\,HgS + 4\,CaO = 4\,Hg + 3\,CaS + CaSO_4$$

Quecksilber-Legirungen.

Mit den meisten Metallen vereinigt sich das Quecksilber direct in den verschiedensten Verhältnissen zu sog. „Amalgamen“. Gold, Silber, Zink, Zinn, Cadmium, Blei und Wismuth amalgamiren sich leicht mit dem Quecksilber. Kupfer amalgamirt sich leicht, wenn es im Zustande feiner Vertheilung ist, sehr schwer dagegen, wenn es dichte Stücke bildet. Arsen, Antimon und Platin amalgamiren sich schwierig, Eisen, Nickel und Kobalt direct gar nicht. Die Amalgame der letzten drei Metalle lassen sich nur indirect unter ganz besonderen Verhältnissen herstellen, beispielsweise mit Hülfe der Elektrolyse, wenn man eine Quecksilberlösung als Elektrolyten und eins der gedachten Metalle als Kathode verwendet, oder wenn man Natriumamalgam mit Lösungen derselben, oder wenn man die Metalle selbst mit Lösungen des Quecksilbers zusammenbringt. Diese Amalgame sind sehr wenig beständig und zersetzen sich sehr leicht, das Eisenamalgam z. B. schon bei heftigem Schütteln.

Erhitzt man Quecksilberlegirungen bis zum Siedepuncte des Quecksilbers, so wird das letztere in Dampfform ausgeschieden, während die betreffenden Metalle frei werden.

Die Quecksilbererze.

Das Quecksilber findet sich nur in verhältnissmässig wenigen Mineralien in der Natur vor. Das einzige Quecksilbererz, welches in grösseren Mengen in der Natur vorkommt und welches allein den Gegenstand der selbstständigen Verhüttung auf Quecksilber bildet, ist der Zinnober. Mit ihm zusammen findet sich häufig Gediegen Quecksilber, aber nur in unter-

Digitized by Google

geordneter Menge. Die übrigen eigentlichen Quecksilbererze sind ohne Bedeutung für die Quecksilbergewinnung.

Ausser in den eigentlichen Quecksilbererzen findet sich das Quecksilber auch in anderen Mineralien in isomorpher Beimischung, besonders in Fahlerzen und in sehr geringen Mengen in Zinkblenden. In den Fahlerzen ist es an einigen Orten in solcher Menge enthalten, dass sich die Verarbeitung derselben auf Quecksilber lohnt.

Gediegenes Quecksilber.

Dasselbe findet sich in der Regel in Zinnober-Lagerstätten als Zersetzungsproduct des Zinnobers, besonders am Ausgehenden derartiger Lagerstätten. Es tritt gewöhnlich in diesen Lagerstätten in der Form fein eingesprengter Tropfen oder in fadenförmig ausgezogenen Massen auf. Nur selten sind die einzelnen Tropfen so gross, dass das Quecksilber für sich aufgesammelt werden kann. Grössere Mengen von Gediegen Quecksilber, mit zersetztem Serpentin gemengt, wurden beispielsweise am Ausgehenden mehrerer Zinnober-Vorkommnisse in Californien (Sonoma-Mine, Rattle snake-Mine, Wall street Mine) gefunden.

Ohne Begleitung von Zinnober soll es in einem zersetzten Granit der Gegend von Limoges, besonders zu Mélinot bei Saint-Lô, sowie neben Calomel im Boden der Stadt Montpellier vorkommen.

Mit Silber legirt findet sich das Quecksilber als Amalgam, welches 26,5 bis 35 % Quecksilber enthält und als Silbererz betrachtet wird. Dasselbe findet sich bzw. wurde gefunden zu Moschellandsberg in der Rheinpfalz, zu Rosenau in Ungarn, Allemant in Frankreich, zu Argueros in der Provinz Coquimbo in Chile.

Der Zinnober oder Cinnabarit (Hg S)

enthält 86,2 % Quecksilber. Er ist das einzige Erz, welches selbständig auf Quecksilber verarbeitet wird und bedarf desshalb einer näheren Betrachtung.

Er findet sich nur selten in derben Massen, sondern meistens eingesprengt oder mit Metalloxyden, Erden, bituminösen Substanzen oder Schwefelkies gemengt. Von metallischen Mineralien kommt am häufigsten Schwefelkies mit ihm zusammen vor, dann folgen Arsen- und Antimonverbindungen, sowie Gold-, Kupfer- und Zinkerze.

Hinsichtlich seines geologischen Vorkommens ist zu erwähnen, dass er fast in allen Schichten von den krystallinischen Schiefern des archäischen Zeitalters bis zu quaternären Ablagerungen vorkommt. Auch findet er sich in Ablagerungen aus Ausströmungen vulkanischer Gebiete und aus heissen Schwefelquellen vulkanischen Ursprungs, sowie zuweilen in Eruptivgesteinen. Er wird noch heutzutage aus den Fumarolen der „Sulphur Bank“ in der Nähe von Clear Lake in Californien abgesetzt.

Digitized by Google

Der Zinnober ist dimorph. Er findet sich ausser in der rothen, krystallinischen Varietät auch in einer schwarzen Art, welche keine krystallinische Structur besitzt und ein geringeres spec. Gew. als der rothe Zinnober hat. Man nennt diese schwarze Varietät Metazinnober.

Ist der Zinnober mit bituminösen Körpern gemengt, welche ihm eine dunkelrothe bis schwarze Farbe verleihen, so nennt man ihn Quecksilberlebererz.

Der Idrialit ist ein Gemenge von Zinnober mit Idrialin ($C_3 H_2$) (Idria).

Das Korallenerz ist ein Gemenge von Zinnober, bituminösen Substanzen und ungefähr 60% Calciumphosphat.

Der Zinnober findet sich nur an verhältnissmässig wenigen Orten der Erde in solcher Menge, dass er auf Quecksilber verhüttet werden kann.

In Europa sind die bedeutendsten Fundorte, welche die grössten Mengen von Quecksilber liefern, Almaden in Spanien, Idria in Krain und Nikitowka in Süd-Russland.

Zu Almaden, am Nordabhange der Sierra Morena, zwischen Badajoz und Ciudad Real findet sich der Zinnober zusammen mit Gediegen Quecksilber in einem 16 km langen und 10 km breiten District in silurischen und devonischen Schichten, welche aus Schiefern, Quarziten, Sandsteinen und in geringer Menge auch aus Kalksteinen bestehen, und zwar in drei nahezu senkrecht stehenden tafelförmigen Massen von gegen 183 m Länge und 3,7 bis 7,6 m Mächtigkeit. In diesen Massen kommt er sowohl eingesprengt als auch in Trümmern vor. Der Quecksilbergehalt der einzelnen Erzsorten geht von 0,75 bis 25,05%. Im Durchschnitt soll er 8—9% betragen. Im Jahre 1893 hat das Ausbringen an Quecksilber 7,82% vom Gewichte der Erze, im Jahre 1894 = 8,19% betragen. Die Lagerstätten waren schon 300 v. Chr. von Theophrast gekannt. Sie sind auch gegenwärtig noch die wichtigsten Quecksilbererzlagerstätten in Europa.

Zu Idria in Krain (Oesterreich-Ungarn) findet sich Zinnober, Quecksilberlebererz und Korallenerz mit Gediegen Quecksilber in Trümmern in der Trias. Die dortige Lagerstätte zeigt theils die Natur eines Stockwerks, theils die von Spalten-Ausfüllungen zwischen Kalkstein und Dolomit. Die verschiedenen Erzsorten enthalten zwischen 0,2 und 30% Quecksilber. Der Durchschnittsgehalt der Erze beträgt 0,5 bis 0,8% Quecksilber. Das Erzvorkommen war schon 1490 bekannt und ist nach Almaden das bedeutendste in Europa.

Zu Nikitowka, einer Station der Eisenbahnlinie Kursk-Charkow-Asow im Kreise Bachmut des Gouvernements Jekaterinoslaw im südlichen Russland findet sich Zinnober als Imprägnation von Sandsteinschichten der Steinkohlenformation, welche eine Mächtigkeit von 14 m besitzen. Der durchschnittliche Quecksilbergehalt dieses bedeutenden Vorkommens wird zu 0,6% angegeben.

Digitized by Google

Das Lager ist, wie ausgebrannte Halden beweisen, schon in früheren, noch unbekannten Zeiten Gegenstand der Ausbeutung gewesen. Erst im Jahre 1886 ist es wieder in Angriff genommen worden und liefert gegenwärtig so grosse Mengen von Erzen, dass die Quecksilberproduction der in der Nähe des Bergwerks angelegten Hütten nicht nur den Bedarf Russlands deckt, sondern auch in erheblichen Mengen ausgeführt wird. Das Vorkommen ist zu den bedeutendsten auf der ganzen Erde zu zählen. Nach Almaden und Idria ist es, als einzelnes Werk betrachtet, das wichtigste in Europa.

Von anderweiten, nicht unbedeutenden Zinnobervorkommen in Europa sind noch besonders zu erwähnen: Vallalta bei Agordo im nordwestlichen Theile von Venetien, wo der Zinnober als Imprägnation auftritt und die Erze verhältnissmässig arm sind, sowie die Lagerstätten im Bezirke des Monte amiata in Toscana (die Gruben Salvena, Pian Castagnajo und Diacioletto am Siele bei Castellazzara). Die Werke von Vallalta sowohl, wie von Monte amiata sind noch gegenwärtig im Betrieb. Die Quecksilberproduction des Monte amiata ist erheblich.

Ein in der neueren Zeit (1883) entdecktes Zinnobervorkommen von Bedeutung ist das am Avala-Berge bei Belgrad in Serbien, wo auch eine Gewinnung von Quecksilber stattfindet.

Zinnobervorkommnisse, welche früher Bedeutung hatten, gegenwärtig aber nicht mehr ausgebeutet werden, sei es wegen der Concurrenz anderer Werke, sei es wegen Erschöpfung der Lagerstätten, sind die von Wolfstein und Moschellandsberg in der bayrischen Rheinpfalz, von Horowitz in Böhmen, von Volterra, Cevigliani und Ripa bei Serravezza in der Provinz Lucca in Italien.

Von geringerer oder untergeordneter Bedeutung sind in Europa noch die Zinnobervorkommnisse von Mires, Santander, Tobiscon, Purchena in Spanien, von Neumarktel (St. Anna- oder Loibel-Thal) und Littai (auf Bleierzgängen) in Krain, von Frankreich (Balagna und Capo Corso auf Corsica, Dep. Isère, Haute Vienne, Cevennen), von Kongsberg in Norwegen und Sala in Schweden.

In Nord-Amerika finden sich die bedeutendsten Zinnober-Lagerstätten, deren Quecksilberproduction die von Idria übertrifft und die von Almaden zeitweise übertroffen hat, in Californien in einer der Kreide- und Tertiärformation angehörenden, vielfach von Eruptivgesteinen durchbrochenen Schieferzone, welche aus Talk-, Glimmer-, Thon- und Kieselschiefern, Serpentinen, Sandsteinen, Kalksteinen und Dolomiten zusammengesetzt ist. Diese Schieferzone enthält Zinnober in mehr oder weniger starken Imprägnationen. An manchen Stellen, besonders da, wo Serpentine mit Sandsteinen in Berührung sind, enthalten die Imprägnationen einen hohen, bis 35% steigenden Quecksilbergehalt. Das Quecksilber findet sich sowohl an den Contactstellen als auch im Serpentin und im Sandstein allein. An mehreren Stellen ist der Zinnober von Pyrit oder von bituminösen Substanzen be-

Digitized by Google

gleitet; an anderen Stellen findet er sich als Imprägnation von Chalcedon, dessen Quecksilbergehalt dann oft 3—10% beträgt. Das Vorkommen vertheilt sich auf die Gegend zwischen der Sacramento-Mündung und dem Clear Lake (Sulfur-Bank, Redington), auf den Ostabhang der von San Francisco nach Südosten streichenden Bergkette (New-Almaden, New-Idria) und auf die Küstengegend bei San Louis Obispo und Santa Barbara.

Das bedeutendste Vorkommen, welches die grösste Quecksilbermenge geliefert hat, ist das von New-Almaden, südöstlich vom Südende der Bai von St. Francisco bei St. José. Dieses Vorkommen geht seiner baldigen Erschöpfung entgegen.

Das Vorkommen der Sulfur-Bank, östlich vom Clear Lake, ist besonders dadurch interessant, dass dasselbe sich über einem alten Geyser befindet, welcher auch gegenwärtig noch kochendes Wasser mit grösseren Mengen von Gyps, Boraten der Alkalien und Schwefel auswirft.

Aus den Seitenwänden einiger Spalten der Sulfur-Bank wird durch emporsteigende Dämpfe Schwefel abgesetzt, welcher manchmal innig mit Zinnober gemengt ist.

Das Erz der Sulfur-Bank, welches im Durchschnitt 1,75% Quecksilber enthält, ist mit Schwefel gemengt und wurde zuerst auf Schwefel verarbeitet.

Die californischen Zinnober-Vorkommnisse sind schon den Indianern bekannt gewesen, welche den Zinnober zum Bemalen benutzten. Die erste Gewinnung von Quecksilber fand 1845 durch Castillero statt. Während die Lagerstätten von Almaden und Idria nach der Tiefe zu reicher an Erz werden, scheinen die wichtigeren californischen Lagerstätten, besonders die von New-Almaden, allmälich ihrer Erschöpfung entgegenzugehen. Das durchschnittliche Quecksilberausbringen aus den californischen (gerösteten) Erzen hat nach Randol (Engin. and Min. Journal Bd. 50, S. 265) 1889 1,088 bis 2,295% betragen.

Auch im Staate Texas ist Zinnober aufgefunden worden.

In Mexico findet sich Zinnober bei Capula und St. Romualdo im Staate Jalisco, beiPedemal, Carro und Guadalcazar im Staate San Luis de Potosi, bei Huitzuco im Staate Guerrero und bei Zacatecas. Ein Theil dieser Vorkommnisse wurde früher bearbeitet. Der Betrieb auf denselben scheint aber gegenwärtig eingestellt zu sein.

In Süd-Amerika findet sich eine Zinnober-Lagerstätte, welche 1566 entdeckt wurde und früher grosse Bedeutung hatte, in Peru im Districte Huancavelica. Das Erz kommt in jurassischen Schichten am Ostabhange der westlichen Cordilleren-Kette vor, wird aber gegenwärtig nicht mehr ausgebeutet. Anderweite Vorkommnisse in Süd-Amerika sind die von Chonta, Cajamarca und Santa Cruz in Peru, des Staates Tolima in Columbia, von Andacallo in Chile (Provinz Coquimbo), von La Cruz und Santo Tomé in Argentinien, von Paranagra, Santa Catharina, Sto Paulo, Oro Preto in Brasilien.

Digitized by Google

In Asien befindet sich das bedeutendste Zinnobervorkommen in der Provinz Kweitschou im südlichen China. Das Vorkommen ist ein sehr ausgedehntes und durchzieht die gedachte Provinz von Südwesten nach Nordosten. Dasselbe wird als das wahrscheinlich reichste Lager der ganzen Welt hingestellt. Der wichtigste Gewinnungs-District soll der von Kaitschou in der Nähe der Hauptstadt Kweijang sein. Die Gewinnung, welche im Jahre 1848 eingestellt wurde, soll in der neuesten Zeit wieder aufgenommen worden sein.

In Asien findet sich ferner Zinnober in der Provinz Hoang-Hai in China, bei Senday in Japan, bei Ildekansk im District Nertschinsk in Sibirien, auf Borneo, Summatra, Java, in der Nähe von Smyrna.

In Afrika ist Zinnober an mehreren Stellen in Algier und Tunis nachgewiesen worden.

In Australien findet sich Zinnober in Neu-Süd-Wales (Cudgegong), Queensland (Kilkivan) und Neu-Seeland (Omaperesee).

Die übrigen Quecksilber-Mineralien sind ohne Bedeutung für die Quecksilber-Gewinnung. Als solche sind zu erwähnen der Onofrit, ein Sulfo-Selenid des Quecksilbers (San Onofre in Mexico), der Coccinit, Jodquecksilber (Mexico), das Quecksilber-Hornerz, natürliches Chlorquecksilber (Calomel), (Moschellandsberg, Avala, Idria, Almaden).

Quecksilber-Fahlerz ist ein Fahlerz (siehe Bd. I, S. 473), welches gewisse Mengen von Schwefelquecksilber enthält. Der Quecksilbergehalt desselben geht bis zu 18% hinauf. Dasselbe findet sich besonders in Ungarn (Altwasser, Rosenau, Szlana, Iglo, Göllnitz) und hat daselbst einen derartig hohen Quecksilbergehalt, dass Quecksilber als Nebenproduct aus demselben gewonnen wird (Stephanshütte bei Göllnitz).

Auch manche Zinkblenden des Rheinlandes enthalten geringe Mengen von Schwefelquecksilber.

Quecksilberhaltige Hüttenerzeugnisse.

Ausser den Quecksilbererzen liefern auch quecksilberhaltige Hüttenerzeugnisse, welche bei der Gewinnung des Quecksilbers erhalten werden, das Material für die Quecksilbergewinnung. Es sind dies die sog. Stupp[1]), ein Gemenge von fein vertheiltem Quecksilber mit Russ, Zinnober, Quecksilberoxyd, Quecksilbersulfat, anderweiten Sulfaten, Quarz etc. und die Rückstände von der Verarbeitung der Stupp. Ausserdem werden Amalgame bei der Gewinnung des Silbers und Goldes erhalten, aus welchen das Quecksilber zurückgewonnen wird.

[1]) Von dem slavischen Worte stupa d. i. Staub abgeleitet (Idria), daher weiblichen Geschlechts.


Digitized by Google

Die Gewinnung des Quecksilbers.

Die Gewinnung des Quecksilbers aus Erzen.

Die Gewinnung des Quecksilbers aus Erzen wird bis jetzt nur auf trockenem Wege ausgeführt.

Der nasse Weg ist wiederholt vorgeschlagen worden, hat sich aber nicht Bahn zu brechen vermocht und vor der Hand auch keine Aussicht auf Einführung.

Auch der elektrometallurgische Weg der Quecksilbergewinnung ist bis jetzt noch nicht beschritten worden, obwohl derselbe nicht ganz aussichtslos zu sein scheint.

Die Gewinnung des Quecksilbers auf trockenem Wege.

Das einzige Erz, welches den Gegenstand einer selbstständigen Gewinnung des Quecksilbers bildet, ist der Zinnober. Erze, welche nur Gediegen Quecksilber führen, sind als Ausnahmen zu betrachten. Aus denselben lässt sich das Quecksilber durch einen einfachen Destillationsprozess, sei es in Retorten, sei es in Schachtöfen, gewinnen. Aus Quecksilber-Fahlerzen wird das Quecksilber bei der Röstung derselben als Nebenproduct gewonnen.

Wie sich aus den oben dargelegten chemischen Reactionen des Schwefelquecksilbers ergiebt, lässt sich aus dem Zinnober das Quecksilber auf mehrfache Weise abscheiden. Für die Abscheidung des Quecksilbers im Grossen benutzt man zwei Wege. Der eine beruht darauf, dass der Sauerstoff der Luft bei höherer Temperatur sich mit dem Schwefel des Schwefelquecksilbers zu Schwefliger Säure verbindet, während das Quecksilber frei wird nach der Gleichung:

$$HgS + 2O = Hg + SO_2.$$

Der andere beruht darauf, dass der Schwefel des Schwefelquecksilbers beim Glühen des letzteren mit Kalk an das Calcium gebunden wird und mit demselben Schwefelcalcium und Calciumsulfat bildet, während das Quecksilber abgeschieden wird nach der Gleichung:

$$4HgS + 4CaO = 3CaS + CaSO_4 + 4Hg.$$

Anstatt Kalk lässt sich auch Eisen anwenden, welches nach der Gleichung:

$$HgS + Fe = Hg + FeS$$

wirkt.

In beiden Fällen, bei der Oxydation des Schwefels durch den Sauerstoff der Luft sowohl als auch bei der Bindung des Schwefels durch Calcium oder Eisen erfolgt die chemische Reaction bei Temperaturen, welche über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegen, so dass dasselbe dampfförmig ausgeschieden wird und condensirt werden muss. Im ersteren Falle

Digitized by Google

sind die Quecksilberdämpfe durch Schweflige Säure, Stickstoff und Sauerstoff verdünnt, während sie bei der Bindung des Schwefels an Calcium oder Eisen concentrirt sind und sich daher leichter condensiren lassen. Hiernach ist das Verfahren der Quecksilbergewinnung ein zusammengesetzter Verdampfungsprozess und zwar ein Destillationsprozess.

Wir haben nach dem Gesagten zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers an der Luft.

2. Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers mit Kalk oder Eisen bei Luftabschluss.

Was nun die Auswahl des zweckmässigsten Verfahrens anbetrifft, so wird man grundsätzlich und zwar sowohl aus wirthschaftlichen als auch aus hygienischen Gründen der Quecksilbergewinnung durch Erhitzen des Zinnobers an der Luft den Vorzug vor der Gewinnung dieses Metalles durch Erhitzen des Zinnobers mit Kalk oder Eisen geben.

Das Erhitzen des Zinnobers an der Luft lässt sich sowohl in Schachtöfen als auch in Flammöfen und in Muffelöfen ausführen. Es gestattet bei Anwendung von Schachtöfen und Flammöfen die Verarbeitung grosser Mengen von Erz bei einem vergleichsweise geringen Brennstoff- und Arbeitsaufwande. Dabei lässt sich der Betrieb so einrichten, dass die Arbeiter durch die Quecksilberdämpfe nicht belästigt werden. Dagegen hat das Verfahren den Nachtheil, dass die Quecksilberdämpfe durch Schweflige Säure, Sauerstoff, Stickstoff und bei Anwendung von Schacht- und Flammöfen auch durch Verbrennungsgase verdünnt sind und dass es desshalb schwierig ist, das Quecksilber vollständig zu condensiren. Es sind daher Verluste an Quecksilber in Folge unvollständiger Condensation desselben nicht zu vermeiden.

Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers mit Kalk oder Eisen muss in Retorten ausgeführt werden. Man erhält hierbei zwar concentrirte, leicht zu verdichtende Quecksilberdämpfe, indess hat das Verfahren den Nachtheil, dass die Erze einer Zerkleinerung bedürfen, dass man nur mit kleinen Mengen von Erz operiren kann, dass die Retorten nur verhältnissmässig kurze Zeit halten, dass der Betrieb derselben mit einem hohen Arbeits- und Brennstoff-Aufwande verbunden ist und dass die Arbeiter beim Entleeren der Retorten durch die Quecksilberdämpfe belästigt werden. Wenn das Ausbringen an Quecksilber auch etwas höher ist als bei dem erstgedachten Verfahren, so steht es demselben doch wegen der hohen Betriebskosten nach, so dass es für ärmere Erze überhaupt nicht geeignet ist. Der Hauptnachtheil aber, die Belästigung der Arbeiter durch Quecksilberdämpfe, ist so schwerwiegend, dass das Verfahren überhaupt nicht ausgeführt werden sollte. Es ist desshalb auch auf den meisten Werken aufgegeben und durch das zuerst besprochene Verfahren ersetzt worden. Zu rechtfertigen ist es nur bei der Verarbeitung sehr geringer Mengen von Erzen, welche einen sehr hohen Quecksilbergehalt besitzen.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers an der Luft.

Dieses Verfahren, ein Destillationsprozess, würde als eine oxydirende Röstung, also als ein Brennprozess anzusehen sein, wenn der zu gewinnende metallische Körper nicht verflüchtigt würde. Es besteht in einer Erhitzung des Zinnobers bei Luftzutritt bis zu einer solchen Temperatur, dass die Affinität des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft zum Schwefel des Schwefelquecksilbers rege wird, wobei der Schwefel unter Ausscheidung des Quecksilbers in dampfförmigem Zustande zu Schwefliger Säure oxydirt wird. Ein Theil der letzteren wird hierbei durch Contactwirkung in Schwefelsäure verwandelt. Die Erhitzung des Zinnobers bis zu dieser Temperatur geschieht, wie weiter unten dargelegt wird, am besten in Schachtöfen oder Flammöfen. Es ist daher der ausgeschiedene Quecksilberdampf nicht nur mit den gedachten Säuren des Schwefels, mit Stickstoff und überschüssiger atmosphärischer Luft, sondern auch noch mit den gasförmigen Erzeugnissen der Verbrennung der Brennstoffe, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf, gemengt.

Aus diesem Gemenge gas- bzw. dampfförmiger Körper muss das Quecksilber, welches sich dazu noch im überhitzten Zustande befindet, ausgeschieden werden.

Wie wir bei der Gewinnung des Zinks, welches Metall gleichfalls durch einen Destillationsprozess gewonnen werden muss, gesehen haben, ist die Condensation der Zinkdämpfe, welche gleichfalls durch andere Gase verdünnt sind, der schwierigste Theil bei der Gewinnung dieses Metalles. Bei einem bestimmten Grade der Verdünnung lässt sich das Zink überhaupt nicht mehr in flüssigem Zustande, sondern nur als Staub ausscheiden, von welchem letzteren auch stets ein erheblicher Theil in den die Condensationsvorrichtungen verlassenden Gasen zurückbleibt. Auch bei der Quecksilbergewinnung bildet die Condensation des Quecksilbers in Folge der Verdünnung der Dämpfe durch die gedachten Gase, in Folge der Ueberhitzung des Metalles und in Folge der Geschwindigkeit, mit welcher der Gasstrom die Condensationsvorrichtungen durchströmen muss, den schwierigeren Theil des Prozesses. Jedoch lässt sich die Condensation der Quecksilberdämpfe leichter bewirken als die Condensation der Zinkdämpfe, weil sich die ersteren bei dem niedrigen Erstarrungspunkte des Quecksilbers (— 39° C.) nicht als Staub ausscheiden können, sondern bei hinreichender Abkühlung als Flüssigkeit erhalten werden, und weil sich das Quecksilber bei seinem hohen spec. Gew. auch aus Gasen, in welchen es sich in verdünntem Zustande findet, noch ohne erhebliche Schwierigkeiten niederschlagen lässt. Zu vermeiden ist hierbei allerdings nicht, dass verhältnissmässig geringe Mengen von Quecksilber, welches Metall ja auch in niedrigen Temperaturen flüchtig ist, uncondensirt entweichen. Aber auch bei dem besten Betriebe lässt sich die Ueberführung von Quecksilber in

Digitized by Google

die sog. Stupp (Quecksilberruss, Quecksilberschwarz, vom slavischen Worte Stupa d. i. Staub abgeleitet) nicht vermeiden. Die Stupp ist ein in den Condensationsvorrichtungen abgelagertes Gemenge von fein zerstäubtem Quecksilber, Quecksilberverbindungen, Russ, von Producten der trockenen Destillation der Brennstoffe und der bituminösen Beimengungen der Erze, sowie von anderen mineralischen Bestandtheilen derselben. Sie enthält bis 80% Quecksilber. Nach Patera soll die Stupp dadurch entstehen, dass Sulfate, welche bei dem Erhitzen des Zinnobers gebildet werden, sowie Chloride, welche in den Erzen enthalten waren oder aus den Chlorverbindungen der Asche herrühren, ferner Russ, Theer sowie aus organischen Stoffen gebildetes Ammoniak, die sich verdichtenden Quecksilbertheilchen einhüllen und die Vereinigung derselben verhindern. Der grösste Theil des Quecksilbers wird durch später zu besprechende Prozesse aus der Stupp wieder gewonnen.

Abgesehen von den gedachten Uebelständen gestaltet sich die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers bei Luftzutritt in Folge des Eindringens der Quecksilberdämpfe in das Mauerwerk der Oefen und Condensationsvorrichtungen, in Folge des Zurückbleibens von Quecksilber in den Destillationsrückständen bei nicht sorgfältig geleitetem Betriebe, in Folge des verhältnissmässig geringen Quecksilbergehaltes der zur Verhüttung kommenden Erze, in Folge der Bildung von sauren Wassern aus der Schwefligen Säure und Schwefelsäure der quecksilberhaltigen Gase und deren Einwirkung auf das Quecksilber sowohl wie auf die metallischen Bestandtheile der Condensationsvorrichtungen, in Folge des Umstandes, dass Quecksilber die Metalle der Condensationsvorrichtungen, welche nicht oder nur wenig durch saure Wasser angegriffen werden, in Amalgame verwandelt, dass die Dämpfe, um die Arbeiter vor Belästigungen zu schützen, aus den Oefen und Condensationsvorrichtungen durch Exhaustoren abgesaugt werden müssen, zu einem der schwierigsten und mit der grössten Sorgfalt zu leitenden metallurgischen Prozesse, bei welchem grössere Metallverluste und Erkrankungen der Arbeiter durch Quecksilbervergiftung nicht zu vermeiden sind.

Die Quecksilberverluste, welche früher auf einigen Werken bis 50% und höher hinaufgingen, sind in der neueren Zeit durch zweckmässige Einrichtung und zweckmässigen Betrieb der Destilliröfen, durch Panzerung der Wände und Dichtung der Sohlen derselben, sowie durch passende Einrichtung der Condensationsvorrichtungen und geeignete Bewegung des Gasstroms auf 8% und weniger von dem Quecksilbergehalte der Erze heruntergedrückt worden. Erwägt man den geringen Quecksilbergehalt der Erze (1—3% im Durchschnitt), den unvermeidlichen Rückhalt kleiner Mengen von Quecksilber in denselben, die unvermeidliche Bildung von Stupp, die Einwirkung saurer Wasser auf das Quecksilber und die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur, so muss der Quecksilbergewinnungsprozess in seiner gegenwärtigen Phase der Ent-

Digitized by Google

wickelung mit einem Verluste von 6—8% als ein recht gut ausgearbeiteter angesehen werden, welcher im Vergleiche zu den übrigen metallurgischen Prozessen nicht mehr als ein unvollkommenes, auf einer niedrigen Stufe der Entwickelung stehendes Verfahren angesehen werden kann.

Was die Quecksilberkrankheiten anbetrifft, so hat man die Arbeiter durch Anbringen gut eingerichteter Exhaustoren hinter den Condensationsvorrichtungen bzw. durch das Absaugen aller Gase, welche früher den Oefen und Condensationsvorrichtungen entströmten und die Ueberführung der Austrittsgase in Essen vor der schädlichen Einwirkung der Quecksilberdämpfe nach Möglichkeit zu schützen gesucht und hierdurch eine ganz erhebliche Verminderung der Quecksilberkrankheiten erreicht, Da indessen das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist und nach Brame sein Dampf bei + 12° R. sich schon 1 m hoch erhebt, so wird es wohl niemals vollständig zu vermeiden sein, dass geringe Mengen von Quecksilber eingeathmet und durch die Lungen dem Blute zugeführt werden.

Die Quecksilberdämpfe rufen Störungen der Nervensystems, der Verdauung, der Bewegungs- und Athmungsorgane, Krankheiten der Zähne, Blutarmuth, Scorbut und Scropheln hervor. In grösserer Menge eingeathmet wirken sie tödtlich. Als prophylactische Mittel gegen Quecksilberkrankheiten werden empfohlen: Reinlichkeit, Aufenthalt und Bewegung in frischer Luft, der Genuss saurer Speisen und der mässige Genuss von Spirituosen. Melsens[1]) empfiehlt die Anwendung von Jodkalium. Dasselbe soll die vom Organismus aufgenommenen unlöslichen Quecksilberverbindungen löslich machen und so deren Ausscheidung durch den Harn bewirken.

Die Apparate nun, in welchen der besprochene Prozess ausgeführt wird, sind Destilliröfen mit den zugehörigen Condensationsvorrichtungen.

Die Destilliröfen können Haufen, Stadeln, Flammöfen, Schachtöfen und Gefässöfen sein.

Die Destillation in bedeckten Haufen mit eingeschichtetem Brennmaterial und das Auffangen des Quecksilbers in den oberen Schichten und in der Decke des Haufens, welcher Prozess beispielsweise[2]) vor langer Zeit zu Idria betrieben worden sein soll, ist wegen der Verflüchtigung von Quecksilber, wegen des Rückhaltes eines verhältnissmässig grossen Theiles von Quecksilber in den Erzen und wegen des Eindringens von Quecksilber in den Boden ein höchst unvollkommenes Verfahren. Dasselbe besitzt gegenwärtig nur noch historischen Werth.

Aus den nämlichen Gründen wie die Haufen eignen sich auch die Stadeln nicht zur Quecksilbergewinnung. Sie finden ausnahmsweise Anwendung bei der Röstung von Quecksilber-Fahlerzen für die Kupfer- und

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1877. S. 236.

[2]) Mitter. Vortrag auf dem Bergmannstag zu Klagenfurt 1893.


Digitized by Google

Silbergewinnung. Bei diesem Prozesse wird das Quecksilber als Nebenerzeugniss in den oberen Erzlagen des Stadels condensirt und durch Verwaschen derselben gewonnen. Zu Stefanshütte in Ober-Ungarn werden quecksilberhaltige Fahlerze in kreisrunden Stadeln in Mengen von 50 t auf einer Unterlage von Holz mit einer darüber liegenden Holzkohlenschicht geröstet. Die Röstung dauert 4 Wochen. Das durch Verwaschen der oberen Erzlagen gewonnene Quecksilber wird durch Destillation gereinigt.

Flammöfen werden sowohl für Stückerze als auch für Erzklein angewendet.

Es sind sowohl Schachtflammöfen als auch Heerdflammöfen im Gebrauch.

Bei den Schachtflammöfen für Stückerze ist der Schachtraum frei, während er bei den Schachtflammöfen für Erzklein mit geneigten Platten oder Dächern ausgesetzt ist. Früher wurden die sämmtlichen Schachtflammöfen für Stückerze intermittirend betrieben.

Gegenwärtig sind auf den meisten Werken die intermittirend betriebenen Schachtflammöfen, in welchen auch durch Bindemittel zusammengebackenes Erzklein verarbeitet wurde, durch die bei Weitem wirthschaftlicher arbeitenden continuirlich betriebenen Schachtflammöfen ersetzt worden.

Grundsätzlich wird man die continuirlich arbeitenden Schachtflammöfen wegen ihres billigen Betriebes bei nicht stäubendem Erzklein anwenden.

Das letztere rutscht auf in den Schächten angebrachten geneigten Platten oder Dächern herab, während die Flamme ihren Weg von unten nach oben nimmt.

Für Stückerze wird man die Schachtflammöfen bei vorhandenen billigen unverkohlten Brennstoffen und bei hohen Preisen reiner verkohlter Brennstoffe (Holzkohlen) anwenden. Bei billigen verkohlten Brennstoffen wird man den eigentlichen Schachtöfen (bei welchen der Brennstoff sich in unmittelbarer Berührung mit den zu erhitzenden Körpern befindet) vor den continuirlich arbeitenden Schachtflammöfen (wegen geringerer Stuppbildung) den Vorzug geben.

Schachtflammöfen mit intermittirendem Betrieb wird man überhaupt nicht mehr einrichten.

Heerdflammöfen, welche früher häufig angewendet wurden, stehen in wirthschaftlicher Hinsicht den Schachtflammöfen nach, indem sie sowohl mehr Brennstoff als auch mehr Bedienung erfordern als die letzteren. Man wendet sie desshalb nur in solchen Fällen an, in welchen Schachtflammöfen nicht geeignet sind, nämlich bei leichtstäubendem Erzklein, bei gewissen Stuppsorten und bei gröberen, im Schachtofen zerfallenden Erzen.

Eigentliche Schachtöfen, bei welchen die Erze zusammen mit Holzkohlen gegichtet werden, sind bereits in früherer Zeit (Hähner-Oefen) angewendet worden, haben aber in der neuesten Zeit (Novak-Oefen)

Digitized by Google

wesentliche Verbesserungen erfahren und beispielweise in Idria die neueren Schachtflammöfen für Stückerze verdrängt. Sie unterscheiden sich in ihrem Bau nicht wesentlich von den Röstschachtöfen für Stückerze und sind wegen des geringen Stuppfalles in solchen Fällen zu empfehlen, in welchen Stückerze und billige verkohlte Brennstoffe (Holzkohle) zur Verfügung stehen. Die verkohlten Brennstoffe scheiden keinen Russ aus, wodurch die Stuppbildung verringert wird.

Gefässöfen wurden früher häufig angewendet, sind aber gegenwärtig auf den meisten Werken durch Flammöfen und Schachtöfen verdrängt worden.

Die Gefässe bestanden in den frühesten Zeiten aus Thon; später wurde mit Erfolg Eisen als Gefässmaterial angewendet.

Die Gefässöfen haben den Vortheil, dass die Quecksilberdämpfe nicht durch die Verbrennungsgase der Brennstoffe, wie es bei den Flammöfen und Schachtöfen der Fall ist, verdünnt und überhitzt sind und dass sich dieselben desshalb leicht condensiren lassen und weniger ausgedehnter Condensationsvorrichtungen bedürfen; auch ist das Ausbringen an Quecksilber bei gutem Betriebe in Folge der Verringerung des Stuppfalles etwas höher, indess haben diese Oefen die Nachtheile hoher Löhne und eines hohen Brennstoffverbrauchs sowie noch den nicht hoch genug anzuschlagenden Nachtheil einer viel grösseren Belästigung der Arbeiter durch Quecksilberdämpfe, als dies bei den Flammöfen und Schachtöfen der Fall ist. Sie sind desshalb, da sie auch in wirthschaftlicher Hinsicht durch die neueren Flamm- und Schachtöfen mindestens erreicht, wenn nicht übertroffen werden, auf den meisten Werken verschwunden.

Ihre Anwendung ist aus den gedachten Gründen nicht zu empfehlen.

Die Condensationsvorrichtungen

müssen aus einem Material angefertigt werden, welches die Quecksilberdämpfe nicht aufnimmt, die Wärme gut leitet, gestaltungsfähig ist und den sauren Dämpfen und Flüssigkeiten sowohl wie dem Quecksilber Widerstand zu leisten vermag.

Ein Material, welches allen diesen Bedingungen entspricht, hat sich indess bis jetzt noch nicht ausfindig machen lassen.

Von den bis jetzt zur Anwendung gelangten Materialien zeigt sich das Eisen zwar gestaltungsfähig und wärmeleitend, widersteht aber den sauren Wassern auf die Dauer nicht; Mauerwerk nimmt Quecksilberdämpfe auf, ist ein schlechter Wärmeleiter und wird durch die sauren Wasser angegriffen; Holz zeigt sich zwar widerstandsfähig, ist aber ein schlechter Wärmeleiter; Glas konnte nicht für sich allein, sondern nur in Verbindung mit Holz verwendet werden. Am meisten geeignet hat sich bis jetzt das Steinzeug erwiesen. Dieser Körper ist widerstandsfähig gegen Quecksilber und Säuren und lässt sich so dünn herstellen, dass seine schlechte Wärme-

Digitized by Google

leitungsfähigkeit nicht in Betracht kommt. Das Steinzeug wird in der Gestalt von Röhren angewendet. Ausser dem Steinzeug stehen gegenwärtig sowohl die sämmtlichen gedachten Materialien als auch gebrannter und glasirter Thon in Anwendung. Das Eisen wird durch eine Bekleidung von Cement gegen die Einwirkung der sauren Dämpfe und Wasser geschützt. Die Gestalt, welche man den Condensationsvorrichtungen giebt, ist entweder die von Röhrensträngen oder von Kammern. Thon und Steinzeug werden in der Gestalt von Röhrensträngen verwendet; Eisen und Holz verwendet man sowohl in der Gestalt von Röhrensträngen als auch von Kammern, Mauerwerk und Glas in der Gestalt von Kammern. In vielen Fällen wird zweckmässig die Condensation in Röhren mit der Condensation in Kammern vereinigt. Der Durchmesser der Röhren sowohl wie die Abmessungen der Kammern sind an bestimmte Zahlen gebunden, da zu enge Röhren den Zug beeinträchtigen, während zu grosse Kammern nur wenig abkühlend auf das Innere des sie durchziehenden Gasstromes einwirken. Durch passende Vereinigung von Röhren mit Kammern oder durch Vereinigung von Kammern aus verschiedenem Material (Mauerwerk, Eisen, Holz, Glas) sowie durch Abkühlung gemauerter Kammern mittelst gusseiserner, von Wasser durchströmter Kästen, ist es in der letzten Zeit gelungen, die Quecksilberverluste durch unvollkommene Condensation dieses Metalls auf einen sehr geringen Betrag herabzudrücken. Die durchaus erforderliche Zugwirkung in den Oefen und Condensatoren kann sowohl durch gut ziehende, durch besondere Oefen gefeuerte Essen als auch durch Exhaustoren der verschiedensten Art (Wassertrommelgebläse, Cagniardellen, Blower, Ventilatoren) hervorgebracht werden. Dieselbe muss so gross sein, dass die Spannung des Gasstromes in den Oefen und Condensationsvorrichtungen unter die Spannung der Atmosphäre herabgesetzt ist, damit nicht Quecksilberdämpfe aus diesen Apparaten austreten können. In der neuesten Zeit hat man mit Vortheil die Zugwirkung der Essen durch die saugende Wirkung kräftiger Ventilatoren ersetzt.

Die Versendung des Quecksilbers geschieht in Flaschen aus Schmiedeeisen, welche durch Schraubenstöpsel verschlossen werden. Das Gewicht des Quecksilbers einer gefüllten Flasche beträgt in Idria und Almaden 34,5 kg, in Californien (New-Almaden) 34,7 kg. Auf kleineren Werken in Europa versendet man das Quecksilber, wie es früher auch zu Idria geschah, in enthaarten Schaaffell-Beuteln in Mengen von je 25 kg.

Es sollen nun nachstehend die verschiedenen Destilliröfen und die mit denselben verbundenen Condensationsvorrichtungen, sowie der Betrieb und die wirthschaftlichen Ergebnisse derselben des Näheren besprochen werden.

Hierbei empfiehlt es sich im Interesse einer folgerichtigen Darlegung, zuerst die Gewinnung des Quecksilbers in Flammöfen zu erörtern, dann die Gewinnung dieses Metalles in Schachtöfen und schliesslich die Gewinnung desselben in Gefässöfen folgen zu lassen.

Digitized by Google

Die Quecksilbergewinnung in Flammöfen.

Bekanntlich unterscheidet man Flammöfen mit schachtförmigem Erhitzungsraum, die sog. Schachtflammöfen und Flammöfen mit horizontal liegendem, gestrecktem Erhitzungsraum, die sog. Heerdflammöfen.

Bei der Quecksilbergewinnung wendet man grundsätzlich Schachtflammöfen an und zwar für Stückerze in solchen Fällen, in welchen rohe Brennstoffe billig und verkohlte Brennstoffe theuer sind, für Erzklein in allen Fällen, in welchen dasselbe nicht zu stark stäubt. Die Heerdflammöfen finden nur in solchen Fällen Anwendung, in welchen die Erze zur Verarbeitung in Schachtflammöfen nicht geeignet sind, sei es wegen leichten Verstäubens der Schliche, sei es wegen des leichten Decrepitirens und Verstäubens der Stückerze.

Die Gewinnung des Quecksilbers in Schachtflammöfen.

Man unterscheidet Schachtflammöfen mit intermittirendem Betriebe und Schachtflammöfen mit continuirlichem Betriebe. Die Schachtflammöfen mit intermittirendem Betriebe finden zwar gegenwärtig noch Anwendung, stehen aber den Schachtflammöfen mit continuirlichem Betriebe in wirthschaftlicher Hinsicht bei Weitem nach. Für die Folge wird man daher grundsätzlich Schachtflammöfen mit continuirlichem Betriebe anwenden.

Die Quecksilbergewinnung in Schachtflammöfen mit intermittirendem Betriebe.

Die Quecksilbergewinnung in diesen Oefen fand früher zu Idria und auf den Redington-Werken in Californien statt, ist daselbst aber wegen ihrer Kostspieligkeit verlassen worden. Gegenwärtig findet sie noch in grossem Umfange zu Almaden in Spanien statt; zu New-Almaden in Californien wurde sie längere Zeit hindurch ausgeführt, ist daselbst aber auch gegenwärtig nahezu vollständig aufgegeben worden, indem der letzte der daselbst verbliebenen Oefen nur noch wenige Wochen des Jahres betrieben wird.

Für Schliche sind die Schachtflammöfen mit intermittirendem Betriebe nur dann anwendbar, wenn dieselben in flachen Gefässen (Casetten) in die Oefen eingesetzt werden, oder wenn dieselben mit Hülfe von Bindemitteln zu Ziegeln geformt werden.

Die Oefen stellen Schächte mit Innenfeuerung oder mit seitlicher Feuerung dar. Die Condensationsvorrichtungen sind entweder Stränge aus gebauchten Thonröhren oder Kammern aus Mauerwerk.

Als Brennstoff benutzt man unverkohlte Brennstoffe (Strauchwerk, Holz, Steinkohle). Der Zug wird durch Essen oder am zweckmässigsten durch Exhaustoren bewirkt.

Digitized by Google

Die ganze zu verarbeitende Erzmasse wird auf einmal in die Oefen eingesetzt, durch Flammenfeuerung so lange erhitzt, bis sie in Folge der durch die Oxydation des Schwefels des Zinnobers entwickelten Wärme von selbst fortbrennt und nach dem Erlöschen noch einige Zeit der Abkühlung überlassen, worauf die Destillations-Rückstände ausgezogen werden, um einem neuen Einsatz Platz zu machen.

Die Oefen mit Innenfeuerung.

Man unterscheidet dieselben nach der Einrichtung der mit ihnen verbundenen Condensationsvorrichtungen in sog. Bustamente-Oefen, deren Condensationsvorrichtungen aus Strängen von gebauchten Thonröhren, sog. Aludeln, mit dahinterliegenden Kammern bestehen, und in sog. Idrianer-Oefen, deren Condensationsvorrichtungen ein System von gemauerten Kammern darstellen. Die Oefen besitzen 6 bis 9,5 m Höhe und kreisrunden oder quadratischen Horizontalquerschnitt. Der Durchmesser der Oefen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt beträgt 1,30 bis 2 m; die Seite bei quadratischem Horizontalquerschnitt 3 m. Im Innern der Oefen ist ein durchbrochenes Gewölbe angebracht, welches den Feuerraum von dem über dem Gewölbe befindlichen Destillirraum trennt. Um den Druck der Erzsäule auf die Seitenwände des Ofens zu vermindern, oder um Schaalen mit Erzschlichen bequem im Ofen aufstellen zu können, hat man auch wohl im Destillraume des Ofens durchbrochene Gewölbe angebracht.

Der Bustamente-Ofen oder Aludelofen[1]).

Dieser Ofen wurde im Jahre 1633 von dem Arzte Lopez Saavedra Barba in Huancavelica (Peru) erfunden und im Jahre 1646 durch Bustamente, dessen Namen er trägt, in Almaden in Spanien eingeführt. Daselbst hat er sich auch trotz mancher Anfechtungen noch bis zur Gegenwart erhalten. Es befinden sich in Almaden 22 Bustamente-Oefen, welche den bei Weitem grössten Theil der dortigen Quecksilberproduction liefern. In der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts wurde der Ofen durch Poll in Idria (Krain) eingeführt. Hier wurden indessen die Aludeln bald durch gemauerte Kammern ersetzt, wodurch der Bustamente-Ofen in den Idrianer Ofen überging.

Die Einrichtung des Bustamente-Ofens nebst Condensationsvorrichtungen zu Almaden ist aus den Figuren 181 u. 182 ersichtlich. Je zwei dieser Oefen befinden sich einem Massiv. S ist der cylindrische 6—8 m hohe Schacht, dessen Durchmesser bei den kleineren Oefen 1,30 m, bei den grösseren Oefen 2 m beträgt; z ist ein durchbrochenes Ziegelgewölbe,

[1]) Kuss. Mines et usines d'Almaden. Ann. des Mines 1878. Etat actuel de l'usine d'Almaden. Ann. des mines 1887. Escosura. Historia del ratamiento metalurgico del azogue en España. Madrid 1878. Gandolfi. Les mines et usines d'Almaden. Revue universelle des Mines et de la métallurgie 1889.


Digitized by Google

unter welchem sich der Feuerungsraum F befindet. Ueber demselben befindet sich der Destillirraum. Der Schacht ist oben durch ein halbkugelförmiges Gewölbe, in welchem sich eine Einsatzöffnung e befindet, geschlossen. Das Einsetzen der Erze in den Destillirraum geschieht zuerst durch die in der Seitenwand des Ofens angebrachte Oeffnung O, welche vor Beginn des Betriebes zugemauert wird, und später durch die gedachte Einsatzöffnung e, welche durch einen Deckel verschlossen und mit feuchter Asche lutirt wird. H ist das Schürloch. Dasselbe dient auch zur Zuführung der Oxydationsluft. I ist eine Esse zur Abführung der nicht im

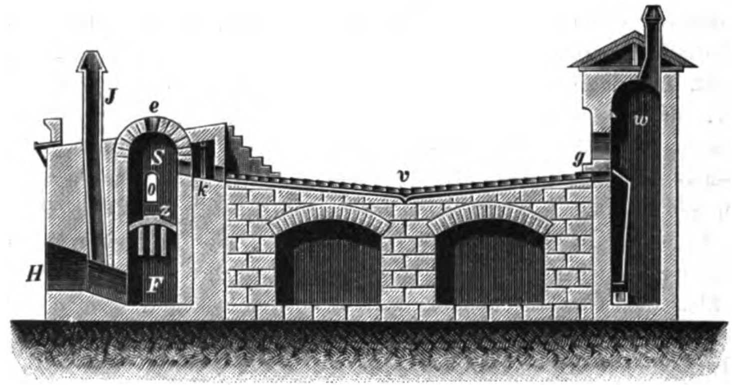


Fig. 181.

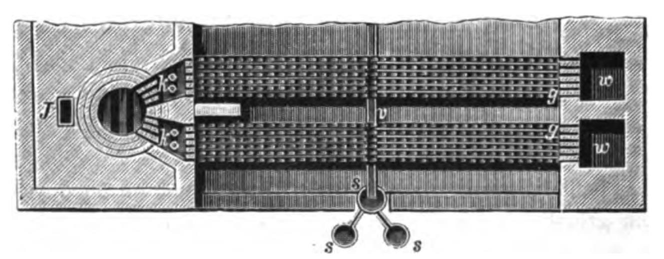


Fig. 182.

Ofen emporsteigenden Verbrennungsgase. Der grösste Theil der letzteren steigt durch die Oeffnungen des Ziegelgewölbes aufwärts und durchdringt mit der überschüssigen Luft die Erzsäule. Die Verbrennungsgase sowie die im Destillationsraum entbundenen Quecksilberdämpfe und Säuren des Schwefels gelangen durch 6 Oeffnungen (von je 30 cm Höhe und 10 cm Weite) k im oberen Theile des Schachtes in die Condensationsvorrichtungen. Die letzteren bestehen aus 12 neben einanderliegenden Aludelsträngen und 2 Kammern, in deren jede je 6 Aludelstränge münden. Die Aludeln, deren eine in Figur 183 dargestellt ist, sind äusserlich glasirte, ausgebauchte Thonröhren von 40—45 cm Länge, 20—25 cm Durchmesser im Bauche und 12—15 cm Durchmesser

Digitized by Google

an den Enden. Die Ausbauchung soll die Bewegung der Gase verzögern und dadurch die Condensation des Quecksilbers befördern. Je 40 bis 45 dieser Aludeln, sind wie es Figur 184 zeigt, ineinandergesteckt und bilden einen Strang. Um das Entweichen von Gasen an den Verbindungsstellen zu verhindern sind, die letzteren sorgfältig lutirt. Die Aludelstränge liegen parallel zu einander in rinnenförmigen Vertiefungen von zwei convergirenden Flächen und zwar so, dass die erste Hälfte des Aludelstranges die Gase

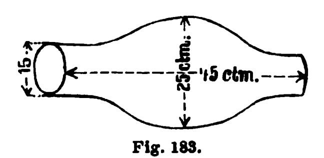


Fig. 183.

und Dämpfe nach abwärts und die zweite Hälfte desselben sie nach aufwärts führt. Die auf der absteigenden Hälfte des Aludelplans liegenden Aludeln besitzen im unteren Theile der Ausbauchung je eine Oeffnung von



Fig. 184.

2 bis 4 mm Durchmesser, durch welche das in ihnen condensirte Quecksilber abfliesst. Diese Oeffnung fehlt bei den Aludeln der aufsteigenden Hälfte des Aludelplans. Das condensirte Quecksilber, welches theils durch

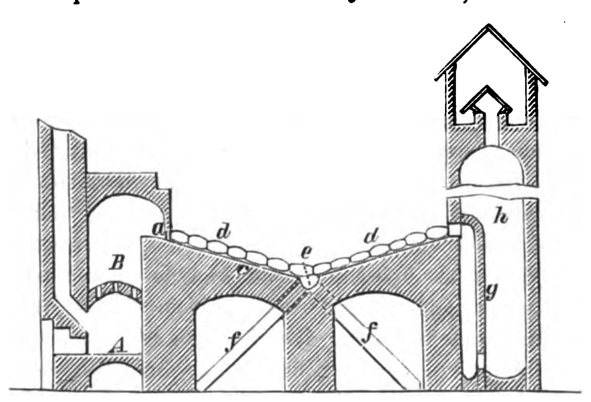


Fig. 185.

die gedachten Oeffnungen der Aludeln ausfliesst, theils bei der zeitweise vorgenommenen Entleerung der Aludeln in die geneigte Rinnen abgelassen wird, gelangt in die geneigte Sammelrinne v und fliesst aus der letzteren in die Gefässe s, aus welchen es durch die in Figur 185 sichtbaren Eisenrohre f in das Magazin gelangt, wo es sich in graduirten gusseisernen Kesseln, deren einer für je zwei in einem Massiv befindliche Oefen vorhanden ist, ansammelt. Aus den Aludelsträngen gelangen die Dämpfe und


Digitized by Google

Gase in Condensationskammern w (h in Figur 185) aus Mauerwerk, in welchen die noch nicht verdichteten Quecksilberdämpfe condensirt werden sollen. Eine Zwischenwand g soll den Weg der Dämpfe verlängern. Die nicht condensirten Gase ziehen durch die mit einem Register versehene Esse ab.

Als Brennstoff verwendete man früher in Almaden Strauchwerk und Gestrüpp, gegenwärtig Steinkohlen.

In die grösseren Oefen setzt man 12 970 kg Erz, in die kleineren Oefen 8840 kg ein. Hierzu kommen noch für jeden Ofen 1500 kg in Ziegelform gebrachtes Erzklein (bolas).

Man unterscheidet in Almaden 4 Sorten von Erz, nämlich metal (reiches Erz), requiebro (mittelreiches Erz), China (armes Erz) und vacisco (Erzklein).

Nach Escosura ist die durchschnittliche Zusammensetzung dieser Erzsorten die nachstehende:

	Metal.		Requiebro.		China.		Vacisco.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Zinnober	29,1	21,2	13,3	10,02	1,2	0,86	5,1	2,8
Eisenkies	2,2	2,0	2,0	1,9	2,1	2,80	12,3	1,5
Bituminöse Substanz	0,6	1,0	1,0	1,2	3,4	0,90	4,6	0,7
Gangart	67,5	74,8	82,1	76,5	90,2	93,50	77,5	93,3
Summa	99,4	99,0	98,8	98,9	98,7	98,06	99,5	98,3
Quecksilber	25,5	18,28	11,47	8,64	1,03	0,75	4,40	2,41

Vor dem Einsetzen des Erzes bringt man auf das durchlöcherte Ziegelgewölbe eine 0,6 m hohe Schicht von Quarzstücken oder armem Haufwerk (solera pobre), dessen Stücke eine solche Grösse besitzen, dass die Flamme des Brennstoffs bequem durch dieselben hindurchziehen kann. Auf dasselbe bringt man mittelreiche Erze (requiebro) und ärmere Erze (china), welche beide Sorten zusammen $^2/_3$ des Gesammteinsatzes ausmachen; dann lässt man reiches Erz (metal) folgen und setzt dann Scherben gebrauchter Aludeln und Ziegel von Erzklein (vaciscos) und Stupprückständen ein. Das Eintragen des Einsatzes geschieht durch 3 Mann in $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Ist der volle Einsatz im Ofen, so werden die beiden Eintrageöffnungen desselben geschlossen und der Brennstoff im Feuerraum entzündet. Während man früher Reisigholz und Gestrüpp als Brennstoff verwendete, benutzt man gegenwärtig Steinkohle, welche auf einem Roste verbrannt wird. Nach Ablauf von 4 bis 5 Stunden zeigt sich das erste Quecksilber in den vorderen Aludeln. Nach 10 bis 12stündigem Feuern ist die Erhitzung der Erzsäule soweit vorgeschritten, dass die für die Unterhaltung des Prozesses erforderliche Wärme durch die Verbrennung des Schwefels des Zinnobers und des Pyrits geliefert wird. Die Feuerung wird nun eingestellt. Die Luft, welche die Oxydation des

Digitized by Google

Schwefels bewirkt, wärmt sich beim Durchstreichen der Ziegelmauerung des durchbrochenen Gewölbes und der tauben Massen, welche auf diesem Gewölbe ruhen, auf 200 bis 300° an. Die Erze brennen gegen 43 bis 44 Stunden, während welcher Zeit ununterbrochen Quecksilber überdestillirt. Nach Ablauf dieser zweiten Periode (brasa) lässt man die im Ofen befindlichen Massen gegen 18 Stunden lang abkühlen. Zur Beförderung der Abkühlung öffnet man die Thüre des Feuerraumes und die Einsatzthüre. Am Ende der Abkühlungsperiode zieht man die Destillations-Rückstände aus dem Ofen, wozu gegen 2 Stunden erforderlich sind. Nach dem Ausziehen der Rückstände wird der Ofen von Neuem besetzt.

Ein Brand dauert im Ganzen gegen 3 Tage (zu 24 Stunden). Hiervon kommen auf die Feuerungsperiode gegen 10 Stunden, auf die Destillationsperiode 44 Stunden und auf das Abkühlen 18 Stunden.

Früher gebrauchte man an Brennstoff auf einen Einsatz 2200 bis 2500 kg Holz. Gegenwärtig, wo Steinkohlen angewendet werden, erfordert ein grosser Ofen für einen Einsatz (12970 kg Erzstücke und 1500 kg Erzklein) 900 kg Steinkohle, ein kleiner Ofen (8840 kg Erzstücke und 1500 kg Erzklein) 700 kg Steinkohle.

Was die Temperatur in den Condensationsvorrichtungen anbetrifft, so hat man nach Kuss gefunden, dass die höchste Temperatur in den ersten Aludeln 245 bis 260° C. beträgt und nach 40 Stunden erreicht wird, dass dieselbe bei der zehnten Aludel (vom Ofen aus gerechnet) 105° beträgt und nach 48 Stunden erreicht wird, dass sie bei der mittelsten Aludel des Stranges 50° beträgt und nach 52 Stunden erreicht wird, und dass sie bei der letzten Aludel jedes Stranges 29° beträgt und nach 52 Stunden erreicht wird.

Die Aludeln in der dem Ofen zunächst liegenden Hälfte des Aludelplans werden alle Monate, die der zweiten Hälfte alle 2 Monate von dem in ihnen enthaltenen Quecksilber und der Stupp befreit. Zu diesem Zwecke wird die Lutirung entfernt und die einzelnen Aludeln werden zuerst senkrecht über die geneigten Rinnen des Aludelplans gehalten, damit das in ihnen enthaltene Quecksilber in diese Rinnen abfliessen kann; darauf werden sie mit Bürsten von Stupp gereinigt, welche in Haufen angesammelt und in später zu besprechender Art von dem grösseren Theile ihres Quecksilbergehaltes befreit wird. Die hierbei verbliebenen Rückstände werden mit dem Erzklein zu Ziegeln geformt und in den beschriebenen Oefen verarbeitet.

Ueber die Metallverluste gehen die Ansichten auseinander; dieselben werden zwischen 4,41 und 25% angegeben[1]). Langer (l. c.) rechnet den

---

[1]) L. de la Escosura. Historia del ratamiento metalurgico del azogue en España. Madrid 1878. (B.- u. H. Ztg. 1879. S. 448).

Kuss. Mines et usines d'Almaden. Ann. des mines 1878; état actuel de l'usine d'Almaden. Ann. des mines 1887.


Digitized by Google

Quecksilberverlust bei Anwendung der neueren Probirmethode auf durchschnittlich 20% heraus.

Der Aludel-Ofen steht, wie schon gesagt, an keinem anderen Orte in Anwendung. Dass der intermittirende Betrieb dem continuirlichen Betriebe nachsteht, bedarf keines Nachweises. Dagegen stellen die Condensationsvorrichtungen, die Aludelstränge mit den daranstossenden Kammern, ein Princip dar, welches in der neuesten Zeit, wenn auch in abgeänderter Form, als ein richtiges erkannt worden ist. Nach diesem Principe sind die neuesten und besten Condensationsvorrichtungen in Idria, welche Systeme von Steinzeugröhren mit dahinter liegenden hölzernen Kammern darstellen, eingerichtet worden.

Der Idrianer Ofen.

Dieser Ofen unterscheidet sich vom Bustamente-Ofen nur durch die Einrichtung der Condensationsvorrichtungen, welche hier nicht Aludeln, sondern gemauerte, inwendig mit Cement überzogene Kammern sind. Es befinden sich 6 bis 8 dieser Kammern zu beiden Seiten des Ofens. Die Gase und Dämpfe treten daher an zwei Seiten des Ofenschachtes aus. Der Idrianer Ofen wurde 1787 durch v. Leithner in Idria eingerichtet und hat daselbst mit mehrfachen Abänderungen bis 1870 im Betriebe gestanden. Er wurde 1806 durch Larrañaga in Almaden eingeführt und steht daselbst auch gegenwärtig neben den Bustamente-Oefen noch im Betriebe.

In Idria wurden die ursprünglichen Oefen im Jahre 1825[1]) umgebaut und zu zweien sowohl als auch zu einem in ein Massiv gelegt. Die Doppelöfen erhielten den Namen „Franz-Oefen"; die zu vieren in einem Massiv vereinigten Oefen (Quadrupelöfen) den Namen „Leopoldi-Oefen".

Die Einrichtung des neueren Leopoldi-Ofens zu Idria ist aus den Figuren 186 u. 187 ersichtlich. Hierbei ist zu bemerken, dass die Condensationskammern an der einen Seite des Ofens weggelassen sind.

Der Ofen hat quadratischen Horizontalquerschnitt (3 m Seite) und besitzt zwei durchbrochene Ziegelgewölbe. Auf dem unteren a ruhen die Stückerze, während das obere b zur Aufnahme des in thönerne oder gusseiserne Schüsseln (Casetten) eingesetzten Erzkleins dient. Zeitweise standen auch Oefen mit 3 durchbrochenen Gewölben im Schachte in Anwendung. Unter dem unteren Ziegelgewölbe befindet sich die Feuerung mit dem Rost c. w sind Luftzuführungs-Canäle. h sind Putzöffnungen. x sind Abzugscanäle, deren sich 6 an jeder Seite des Ofens befinden. Der Boden der Condensationskammern d ist nach einer Seite hin geneigt, um dem condensirten Quecksilber einen Abfluss nach einer an dieser Seite der Kammern liegenden Rinne zu gestatten, durch welche letztere das

---

Langer. Beschreibung des Quecksilberwerkes Almaden. Berg- und Hüttenm. Jahrb. d. Berg-Akademien Leoben, Przibram und Schemnitz. 1879.

[1]) Mitter l. c.


Digitized by Google

Quecksilber in das Magazin fliesst. Aus der letzten Condensationskammer ziehen die Gase durch die Canäle y und z, in die Esse.

Die Einrichtung eines älteren Doppelofens mit 3 durchbrochenen Gewölben im Schachte ist aus den Figuren 188, 189 u. 190 ersichtlich, wobei die Figur 190 den Schacht in etwas grösserem Maassstabe darstellt als die Figuren 188 und 189. Auf das unterste Gewölbe xx werden die gröbsten Erzstücke gebracht, auf das mittlere yy setzt man die Erzstücke von mittlerer Grösse und auf das oberste Gewölbe zz setzt man die Casetten

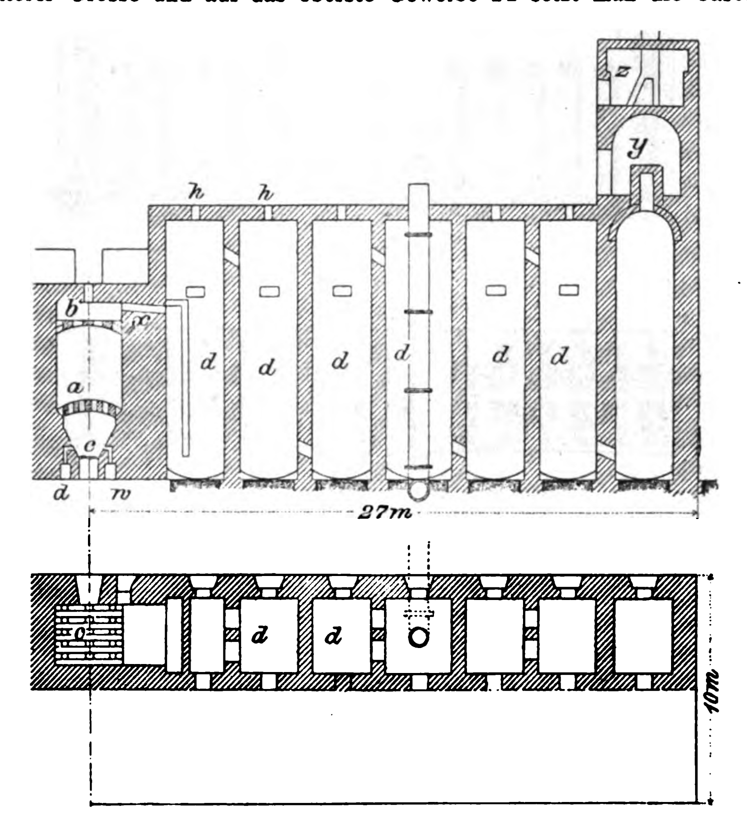


Fig. 186 und 187.

mit dem Erzschlich. w sind die Abzugsöffnungen zu beiden Seiten des Ofens (je 6 an jeder Seite) und T die mit denselben verbundenen Condensationskammern. Aus der letzten höheren Condensationskammer U gelangen die Gase in den Canal k, welcher sie in die Esse führt. Zu beiden Längsseiten der Kammersysteme befinden sich Rinnen r, welche das Quecksilber aus den einzelnen, mit geneigten Böden versehenen Kammern aufnehmen und in das Magazin führen. V und W sind Gewölbe, durch welche Luft in den Schacht bzw. zu dem Brennstoff gelangt. In

Digitized by Google

diesen Öfen wurden zeitweise nur Schliche, welche in Casetten eingefüllt waren, verarbeitet. Dieselben fassten je 1800 Casetten mit 20 kg Schlich.

In den gedachten Oefen wurde zuerst 10 bis 12 Stunden gefeuert, worauf man dieselben 5 bis 6 Tage sich selbst überliess und dann zum Ausziehen der Destillationsrückstände schritt. Der Erzeinsatz pro Ofen betrug 49 bis 58 t. Das Ausbringen betrug bei einem Quecksilbergehalte der Erze,

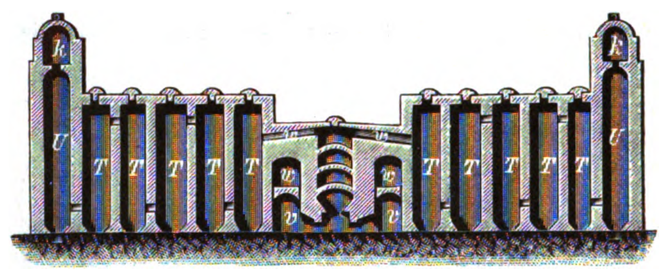


Fig. 188.

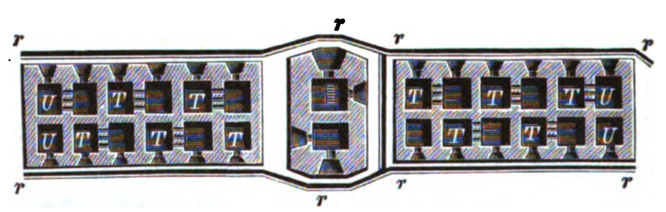


Fig. 189.

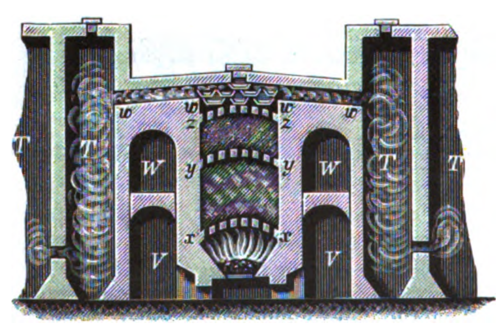


Fig. 190.

von 3,26 % = 2,36 %. Das Ausbringen war geringer als das der Aludelöfen dagegen waren die Betriebskosten geringer.

In Almaden stehen gegenwärtig noch 2 Idrianer Oefen in Anwendung. Jeder Ofen ist 7,5 m hoch, hat kreisrunden Horizontalquerschnitt und 3 m Durchmesser. Wie beim Aludel-Ofen ist auch hier nur ein einziges durchbrochenes Ziegelgewölbe vorhanden. Der Destillirraum hat in seinem oberen Theile an jeder Seite je 5 Oeffnungen, durch welche die Gase und

Digitized by Google

Dämpfe in die Condensationskammern ziehen, deren je 6 an jeder Seite vorhanden sind. Die letzte Kammer ist, wie bei den Oefen von Idria höher als die anderen Kammern und wirkt als Esse. Im Uebrigen besitzen die Kammern, deren Boden und Wände durch Portland-Cement gedichtet sind, die nämliche Einrichtung, wie die oben beschriebenen Kammern der Oefen zu Idria.

Der Einsatz in diese Oefen ist doppelt so gross wie der Einsatz der Bustamente-Oefen, nämlich 27,2 bis 28,75 t Erz.

Die Arbeiten beim Besetzen des Ofens sind die nämlichen wie beim Bustamente-Ofen. Das Besetzen dauert einen Tag, dann wird einen Tag hindurch gefeuert, worauf an den beiden folgenden Tagen die Destillation durch die Verbrennungswärme des in den Erzen enthaltenen Schwefels unterhalten wird. Es folgt nun die einen Tag dauernde Abkühlungsperiode und dann das einen Tag in Anspruch nehmende Ausziehen der Destillationsrückstände und der Asche des Brennstoffs. Mit Besetzen und Entleeren des Ofens sind demnach 6 Tage für eine Destillation erforderlich. Der Holzverbrauch für eine Destillation beträgt 4,2 bis 4,5 t.

Die Stupp wird in den Condensationskammern durch Reiben von dem grösseren Theile des in ihr enthaltenen Quecksilbers befreit. Die hierbei verbleibenden Rückstände werden mit dem Erzklein zu Ziegeln zusammengebacken und in den Destilliröfen verarbeitet.

Die Quecksilber-Verluste in diesen Oefen stellen sich nach in Almaden ausgeführten Versuchen höher als die Verluste in den Bustamente-Oefen. Das Verhältniss der Verluste in beiden Oefen wird wie 6,2 (Idria-Ofen) zu 4,41 (Bustamente-Ofen) angegeben, jedoch ist dasselbe unter Zugrundelegung der alten Probe (Retortenprobe mit Kalk) ermittelt und kann daher nicht als sicher angenommen werden. Dagegen steht die Thatsache fest, dass der Betrieb der Idrianer-Oefen billiger ist als der[1]) der Bustamente-Oefen.

In Idria, wo der Ofen, allerdings bei Erzen, welche ärmer an Quecksilber waren als die Almadener Erze (Idria 3—4% Hg, Almaden 7—10% Hg), sich besser bewährte als der Bustamente-Ofen, ist er schon seit dem Jahre 1870 abgeworfen und durch die besser und wirthschaftlicher arbeitenden continuirlichen Flammöfen und die neueren Schachtöfen ersetzt worden.

Die Oefen mit Aussenfeuerung.

Oefen dieser Art standen früher auf den Redington-Werken bei Knoxville in Californien und auf den Werken von New-Almaden in Californien in ausgedehntem Maasse in Anwendung[2]), sind daselbst aber durch neuere Oefen verdrängt worden. Der letzte Ofen dieser Art war im Jahre 1889 zu New-Almaden noch zeitweise im Betrieb, ist aber gegenwärtig wahr-

[1]) Langer l. c.

[2]) Egleston. Metallurgy of Silver, Gold and Mercury. Vol. II. pag. 814.

Digitized by Google

scheinlich verschwunden. Bei diesen Oefen waren zwei gegenüberliegende Wände des Schachtes durchbrochen. An der einen Seite (ausserhalb des Schachtes) befand sich die Feuerung. Die Feuergase gelangten durch die Oeffnungen der einen Seite in den mit Erzen gefüllten Schacht und zogen durch in der Erzsäule ausgesparte horizontale Canäle (also in horizontaler Richtung) nach der gegenüberliegenden Seite, um durch die in der letzteren angebrachten Oeffnungen in die Condensationskammern zu ziehen. Die letzteren waren ebenso eingerichtet wie die Kammern der Idrianer Oefen; nur lagen sie an einer einzigen Seite des Ofens und waren in grösserer Zahl (zu 18 bis 22) vorhanden und endigten mit einem aus Mauerwerk hergestellten Thurm, der seinerseits durch einen Canal mit einem Guibal'schen Ventilator verbunden war.

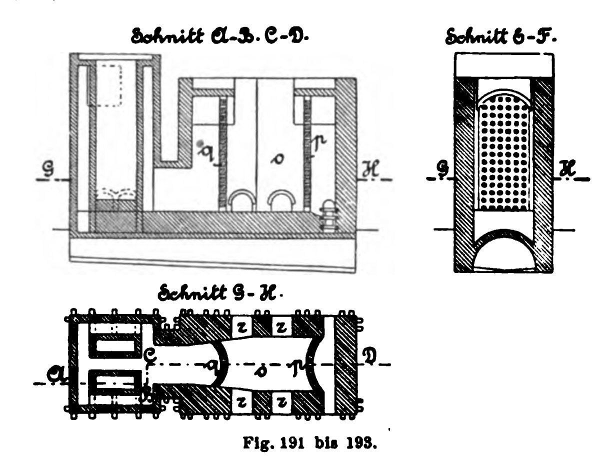


Fig. 191 bis 193.

In diesen Oefen wurden sowohl gröbere Stücke als auch zu Ziegeln geformtes Grubenklein verarbeitet.

Die Einrichtung des Ofens ist aus den Figuren 191, 192 und 193 ersichtlich. o ist der eigentliche Schachtofen. p und q sind die aus Ziegelmauerwerk hergestellten, in ihrer ganzen Höhe durchbrochenen einander gegenüberliegenden Wände für den Durchzug der Feuergase. Dieselben sind gewölbt, um dem seitlichen Drucke der Erzmassen besser widerstehen zu können. Die Rostfeuerung befindet sich in dem hinter der Seitenwand p befindlichen Raume. Durch die Oeffnungen in dieser Wand p gelangen die Feuergase in den Schacht und ziehen mit den Dämpfen von Schwefliger Säure und Quecksilber durch die Oeffnungen in der Wand q in die Condensationsvorrichtungen. Der Durchzug der Gase durch die Erzsäule wird durch in derselben ausgesparte Canäle ermöglicht, welche den Oeffnungen in den Wänden des Ofens entsprechen. Bei der Verarbeitung von Stückerzen werden diese Canäle durch entsprechende Anordnung der Stücke hergestellt. Bei der gleichzeitigen Verarbeitung von Stückerzen und Ziegeln von Erzklein (adobes) oder von Erzkleinziegeln allein werden die Canäle

Digitized by Google

aus diesen Ziegeln hergestellt. Die Canäle besitzen im oberen Theile der Erzsäule geringeren Querschnitt als im unteren Theile, um die Flamme zu veranlassen, wagerecht durch den Ofen zu ziehen. Die Erze werden in Körben durch die Gicht in den Ofen herabgelassen. Die nach dem Abdestilliren des Quecksilbers verbliebenen Rückstände werden durch die Ziehöffnungen z z entfernt. Am oberen Ende wird die Erzsäule durch Bedecken mit altem Eisen, Stroh und Lehm abgeschlossen. In der ersten Condensationskammer befinden sich zwei kleinere Kammern zum Trocknen der Erze. Dieselben sind an ihrem oberen Ende offen und an ihrem unteren Ende mit je zwei Oeffnungen zum Herausziehen der getrockneten Erze versehen. Der Ofen ist 5,49 m hoch, 2,74 m weit und 3,66 m lang. Die Oeffnung, durch welche die Gase und Dämpfe in die erste Condensationskammer ziehen, ist 2,133 m hoch.

Die Grösse des Einsatzes beträgt 90 bis 100 t; die älteren Oefen erhielten Einsätze von 50 bis 70 t.

Das Einsetzen der Erze in den Ofen dauert 1 Tag und beansprucht 8 Mann. Nachdem der Ofen gehörig verschlossen ist, wird 4½ Tage lang gefeuert. Die Condensation des Quecksilbers beginnt nach 14 bis 16-stündigem Feuern und ist nach 4½ Tagen beendigt. Alsdann wird der Ofen 3½ Tage lang der Abkühlung überlassen, während welcher Zeit die Thüren des Feuerungsraumes geöffnet sind. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Decke abgenommen und die Rückstände der Destillation werden durch die Ziehöffnungen aus dem Ofen entfernt. Die Unterhaltung der Feuerung erfordert 1 Mann in der Schicht. Das Ausräumen des Ofens dauert 1 Tag und beansprucht 4 Mann.

In einem Monat können drei Einsätze verarbeitet werden. Auf 100 t Erz wurden 18 cord Holz verbraucht (1 cord = 128 engl. Cubikfuss). Aus 1 t Erz wurden im Durchschnitt 1,873 Flaschen Quecksilber gewonnen.

Die gedachten Oefen sind in Californien den Schachtflammöfen mit continuirlichem Betriebe gewichen, welche erheblich billiger arbeiten und ein Zusammenbacken des Erzkleins nicht erfordern.

Die Quecksilbergewinnung in Schachtflammöfen mit continuirlichem Betriebe.

Von Oefen dieser Art sind anzuführen der Ofen von Exeli, von Langer, von Knox, die Oefen von Hüttner und Scott, der Livermore-Ofen und der Idrianer Schüttofen von Czermak. Die Oefen von Exeli und Langer sind für die Verarbeitung von Stückerzen eingerichtet. Die Oefen von Hüttner und Scott, nämlich der Granzita-Ofen und der Tierra-Ofen, sowie der Idrianer Schüttofen und der Livermore-Ofen sind für die Verarbeitung von Erzklein eingerichtet. Der Knox-Ofen kann sowohl Stückerze als auch Gemenge von Stückerzen und Erzklein, das letztere aber nur bis zu einem bestimmten Betrage im Gemenge, verarbeiten.

Digitized by Google

Von den Oefen für Stückerze hat sich der Ofen von Exeli sowohl wie auch der Ofen von Langer gut bewährt. Der Ofen von Knox, welcher in Californien eine Zeit lang mit Vorliebe angewendet wurde, steht gegenwärtig nur noch auf einem Werke im Betriebe. Die sämmtlichen angeführten Oefen für Erzklein, von welchen die Oefen von Hüttner und Scott sowie der Livermore-Ofen in Californien erfunden worden sind, stehen gegenwärtig auf verschiedenen Werken in Anwendung und liefern befriedigende Ergebnisse.

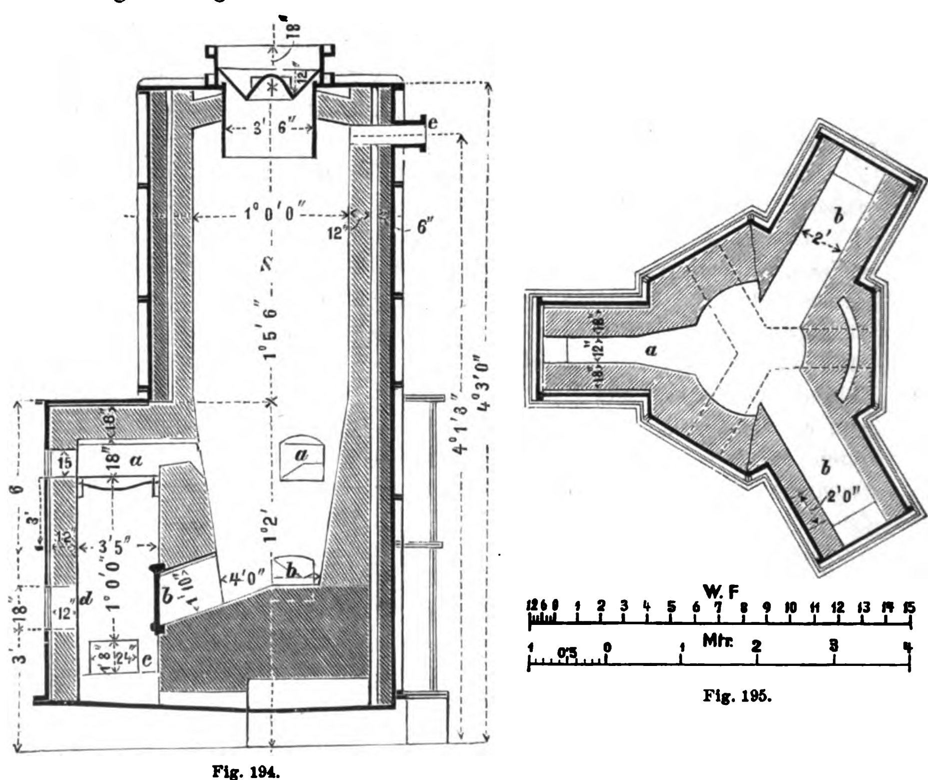


Fig. 194.

Fig. 195.

Oefen für Stückerze.

Der Ofen von Exeli[1]).

Dieser Ofen wurde 1872 von Exeli in Idria errichtet. Er stellt einen mit 3 Aussenfeuerungen versehenen, isolirt stehenden Schachtflammofen dar, welcher zur Verhütung von Quecksilber-Verlusten durch das Mauerwerk des Ofens mit einer Panzerung aus Schmiedeeisen umgeben ist. Auch befindet sich unter der Sohle des Ofens eine Eisenplatte.

Die Einrichtung des eigentlichen Ofens ist aus den Figuren 194 und

---

[1]) Das k. k. Quecksilberbergwerk Idria in Krain. Festschrift etc. Wien 1881.

Digitized by Google

195 ersichtlich. S ist der Ofenschacht mit den drei Rostfeuerungen a und drei darunter befindlichen Oeffnungen b zum Ausziehen der Destillations-Rückstände. Die durch diese Oeffnungen ausgezogenen Rückstände werden im Raume c, der gleichzeitig als Aschenfall dient, abgekühlt, indem sie ihre Wärme an die unter den Rost tretende Verbrennungsluft abgeben. Will man Destillations-Rückstände aus dem Ofen entfernen, so führt man durch die Thüre d Gezähe in die Ziehöffnungen b ein. Als Begichtungsvorrichtung dient ein Trichter mit Conus und Wasserverschluss. Durch das Rohr e treten die Dämpfe in die Condensationsvorrichtungen. Die Feuerungen sind für Holz eingerichtet. Der Schacht ist 4 m hoch, hat im oberen Theile 1,9 m Durchmesser, in unteren 1,3 m. Die Roste sind je 86 cm lang und 32 cm breit.

Die Condensationsvorrichtungen sind gusseiserne Schenkelrohre von 48 cm Weite mit an die letzteren angeschlossenen Condensationskammern. Die Einrichtung derselben ist aus den Figuren 196 und 197 ersichtlich. g sind die Röhren, von welchen 3 Systeme nebeneinander liegen. Die Spitzen der unteren Schenkel sind offen und tauchen in mit Wasser gefüllte Kästen h von je 48 cm Weite ein. In denselben sammelt sich das condensirte Quecksilber an und fliesst dann in einen unter Verschluss gehaltenen Eisenkessel ab. Die Reinigung der Rohre von Stupp geschieht durch Putzscheiben, welche an durch den Verschluss der oberen Schenkelspitzen hierdurchgeführten Stangen in den einzelnen Rohren herabgelassen werden und die an den Innenwänden derselben befindliche Stupp in die Kästen h hinabstossen.

In diesem Ofen wurden Erze verarbeitet, welche nicht mehr durch ein Sieb von 20 mm Maschenweite hindurchgingen. Der Quecksilbergehalt dieser Erze betrug 0,2 bis 0,8%. In 24 Stunden wurden 14,4 t Erz bei einem Verbrauch von 2,887 cbm gemischtem Brennholz durchgesetzt. Die Destillationsrückstände enthielten 0,002% Quecksilber. Der Metallverlust betrug 8,97%.

Diese Oefen sind später in Idria durch Vermauerung der Feuerungen in eigentliche Schachtöfen umgeändert worden, bei welchen der Brennstoff (Holzkohle) zusammen mit den Erzen in den Ofenschacht eingebracht wird.

Der Condensator von Exeli hatte den Nachtheil, dass in Folge der geneigten Lage der gusseisernen Röhren die in deuselben condensirten sauren Wasser in der unteren Hälfte derselben herabflossen und daher diesen Theil derselben rasch zerstörten. Es wurden daher durch Czermak statt der geneigten Rohre stehende, inwendig cementirte Rohre angewendet, deren untere Enden in gleichfalls durch eine Cementlage geschützten Eisenkasten (Stuppkasten) standen.

An die Stelle dieses Condensators ist der neuere Czermak'sche Condensator getreten, welcher durch Vertheilung der Dämpfe in mehrere Reihen flacher enger Steinzeugröhren das Princip der Oberflächen-Condensation wirksam zur Geltung bringt.

Digitized by Google

Es werden daher gegenwärtig in Idria die Eisenrohre in dem Maasse wie sie schadhaft werden, durch Rohre aus glasirtem Steinzeug ersetzt.

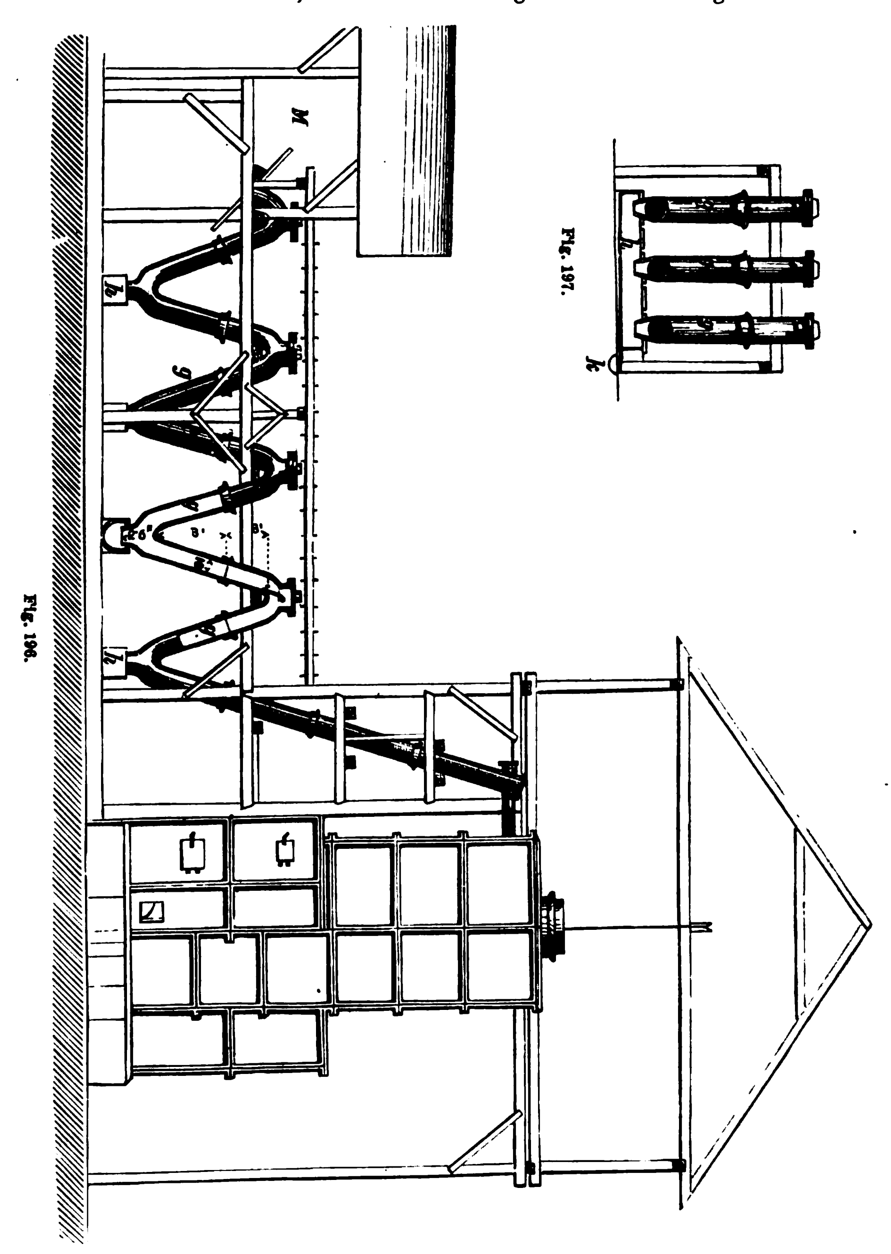


Fig. 196.

Fig. 197.

Zu New-Almaden in Californien befinden sich 2 Exeli-Oefen im Betriebe. Dieselben wurden in den Jahren 1874 und 1875 daselbst

Digitized by Google

errichtet. Die Einrichtung des zuerst errichteten Ofens ist aus den Figuren 198 und 199 ersichtlich. Der Schacht ist[1]) im Ganzen 5,94 m i. L. hoch. Der Durchmesser desselben beträgt im oberen Theile bis auf 3,5 m von der Gicht abwärts 1,67 m. In dem sich hieran schliessenden unteren Theile von 2,4 m Höhe verringert er sich von der gedachten Zahl bis auf 1,22 m an der Sohle. Der Mantel besteht aus Kesselblech von 0,0032 m Stärke. Derselbe umschliesst zuerst einen Schacht aus gewöhnlichen Ziegelsteinen und dann, durch einen kleinen Zwischenraum von dem ersteren getrennt, den eigentlichen, aus feuerfesten Steinen hergestellten Kernschacht. Der untere Theil des Schachtes, in welchem sich die Feuerungen und Auszieh-

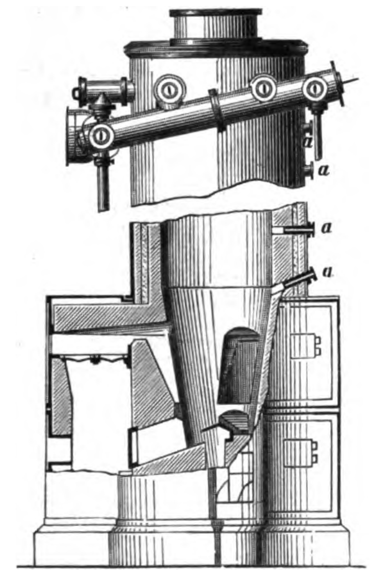


Fig. 198.

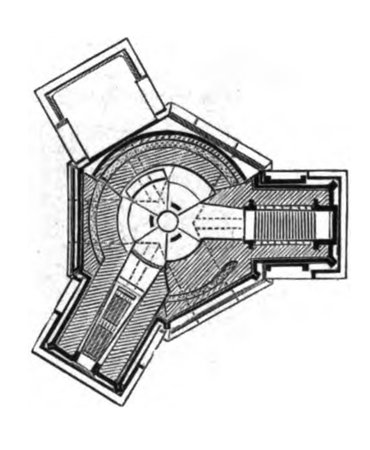


Fig. 199.

öffnungen befinden, ist mit Gusseisenplatten umgeben. Die Sohle des Schachtes bzw. der unterste Theil desselben steht auf einer nach innen zu schwach conisch verlaufenden Gusseisenplatte, auf welcher das sich dort ansammelnde Quecksilber in ein unter der Mitte derselben befindliches Sammelgefäss fliesst. Die Gicht des Schachtes ist bis auf die Aufgebevorrichtung durch eine ringförmige Gusseisenplatte verschlossen. Die Aufgebevorrichtung ist die nämliche, wie bei dem bereits beschriebenen Idrianer Exeli-Ofen. Unter der Gicht wird beim Beschicken des Ofens ein leerer Raum von 0,914 m Höhe belassen. In demselben sammeln sich die bei der Destillation entbundenen Dämpfe an und treten durch gusseiserne Röhren von 0,3048 m Durchmesser, deren der zuerst gebaute Ofen 6, der später gebaute Ofen aber nur 3 besitzt, in ein um 10° geneigtes Sammelrohr von 0,54 m Durchmesser, aus welchem sie in die Condensations-

[1]) Egleston l. c.

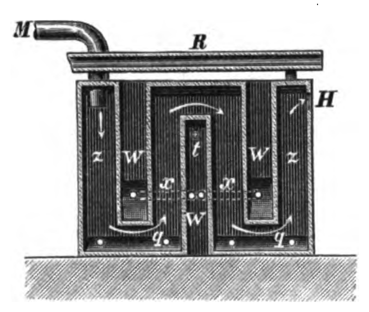
Digitized by Google

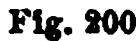
vorrichtungen gelangen. Die sämmtlichen gedachten Rohre sind mit Reinigungsscheiben versehen, um die Stupp entfernen zu können. Zur Beobachtung des Ganges der Destillation sind in 4 verschiedenen Niveaus 12 Späblöcher a angebracht.

Die Condensationsvorrichtungen bestanden früher aus gemauerten Kammern, einem Fiedler'schen Condensator und aus Fiedler-Randol'schen Glas- und Holzcondensatoren.

Die gemauerten Kammern, deren für jeden Ofen zwei vorhanden waren, besassen je 8,4 m Höhe, 8,4 m Länge und 5,4 m Breite. Jede derselben war durch eine Zwischenwand in zwei Abtheilungen getheilt.

Die Gase zogen aus diesen Kammern in einen Fiedler'schen Condensator, dessen Einrichtung aus den Figuren 200 und 201 ersichtlich ist. Derselbe stellt einen rechteckigen Kasten aus Gusseisen von 3,2 m Länge und 1,68 m Höhe und Weite dar, dessen Decke die Gestalt eines flachen




Fig. 200

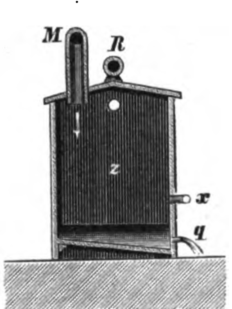


Fig. 201.

Daches hat. Durch 3 hohle Eisenwände W, in welchen Wasser circulirte, wurde der Kasten in 4 Abtheilungen z getheilt, deren jede einen geneigten Boden besass. Die erste und letzte dieser Wände waren nach oben hin offen. Das Wasser trat durch das Rohr R in die Hohlwände, welche unter sich durch kleine Röhren x verbunden waren, und durchfloss dieselben, um angewärmt durch die Oeffnung t herauszutreten. Durch das Rohr R wurden auch das eiserne Dach und die Seitenwände des Kastens abgekühlt. Die Gase traten durch das Rohr M in den Kasten ein, durchzogen die Abtheilungen desselben und traten bei H aus demselben aus. Die Condensationsproducte traten durch die Rohre q aus. Diese Vorrichtung wurde nach Egleston trotz ihrer guten Wirksamkeit abgeworfen, weil sie den Zug der Gase und Dämpfe beschränkte und weil das Eisen derselben in hohem Maasse durch die condensirten sauren Dämpfe angegriffen wurde.

Die älteren Glas- und Holz-Condensatoren, in welche die Gase und Dämpfe aus dem Fiedler'schen Condensator gelangten, sind aus den Figuren 202, 203 u. 204 ersichtlich. Sie stellen rechteckige Bretterkasten dar, in deren Wände eine grosse Zahl Glasscheiben ohne Glaserkitt eingesetzt sind. Durch Zwischenwände sind die Kasten in 4 Abtheilungen getheilt,

Digitized by Google

durch welche die Gase und Dämpfe hindurchziehen. Dieselben treten bei A ein und bei B aus. Der Boden ist nach beiden Längsseiten hin geneigt, um die Condensationsproducte bequem abfliessen lassen zu können. Auch diese Condensatoren sind bei den Exeli'schen Oefen abgeworfen worden. Bei den Oefen für die Verarbeitung des Erzkleins sind sie dagegen in verbesserter Gestalt beibehalten worden.

Gegenwärtig bestehen die Condensationsvorrichtungen aus gemauerten Kammern und aus gekühlten Eisenröhren. Aus den oben erwähnten gemauerten Kammern treten die Gase in 2 Systeme von gekühlten Eisenröhren und dann wieder in eine Reihe von gemauerten Kammern. Aus der letzten Kammer treten sie durch eine hölzerne Leitung in einen Thurm und dann durch eine lange hölzerne Leitung in einen für eine Reihe von Oefen gemeinschaftlichen Sammelcanal, aus welchem sie durch einen Guibal'schen Ventilator abgesaugt werden.

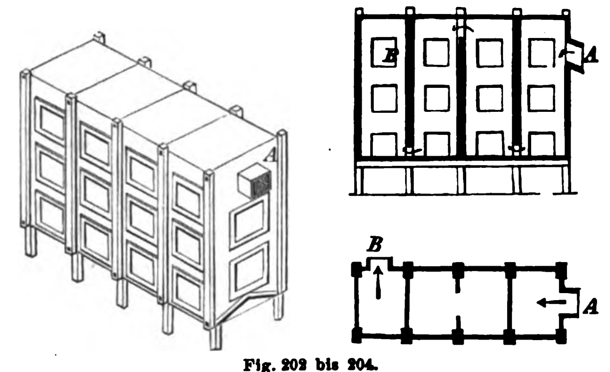


Fig. 202 bis 204.

Die Einrichtung des sehr wirksamen Eisenrohr-Condensators ist aus der Figur 205 ersichtlich[1]). Aus der mit diesem Condensator verbundenen gemauerten Kammer treten die Gase und Dämpfe durch 3 um 20⁰ geneigte Rohre aus Schmiedeeisen von je 0,0047 m Dicke, 0,558 m Durchmesser und 5,740 m Länge in drei entsprechende Rohrsysteme von der aus der Figur ersichtlichen Gestalt. Diese Rohrsysteme befinden sich in einem Holzkasten von 3,048 m Länge, 3,048 m Tiefe und 1,981 m Weite. Die einzelnen Rohre sind aus Gusseisen hergestellt und werden von Wasser, welches in den unteren Theil des Kastens eintritt und den letzteren am oberen Ende in angewärmtem Zustande verlässt, umspült. Die Rohre besitzen 0,558 m Durchmesser und sind 0,019 m dick. Das am Boden des Kastens liegende geneigte Rohr dient zur Aufnahme der Condensationsproducte. An dem unteren Ende desselben können diese Producte (Quecksilber, Stupp) durch ein kleines Rohr abgelassen werden. Dieselben fliessen zuerst auf eine mit Kautschuck belegte Platte p, auf welcher die Stupp zurückgehalten wird, und dann in ein Gefäss, in welchem sich das Quecksilber

[1]) Egleston l. c.

Digitized by Google

ansammelt, während die sauren Wasser über den Rand desselben überfliessen. Die aufrechtstehenden Rohre sowohl wie das geneigte Rohr sind mit angeschraubten Blindflantschen versehen, nach deren Wegnahme die Reinigung der Rohre von Stupp erfolgen kann. Aus dem hinteren aufrechtstehenden Rohre gelangen die Gase und Dämpfe in eine gemauerte Kammer, welche mit drehbaren Scheidern versehen ist, und machen dann den oben beschriebenen Weg. Durch die Drehung der Scheider, welche letzteren Aehnlichkeit mit drehbaren Registern besitzen, kann die Geschwindigkeit des Gasstroms regulirt werden.

Die Holzcanäle, durch welche die Gase ihren Weg nach dem Ventilator nehmen, sind aus den Figuren 206 und 207 ersichtlich. Dieselben bestehen aus 2 Lagen von gekrümmten Brettern zwischen welchen sich ein Blatt Asphaltpappe befindet. An ihren Innenflächen sind die Canäle mit einem Gemenge von Asphalt und Steinkohlentheer überzogen. Aeusserlich sind sie mit Asphalt bestrichen. In Entfernungen von je 1,829 m sind die Canäle durch Holzrahmen unterstützt.

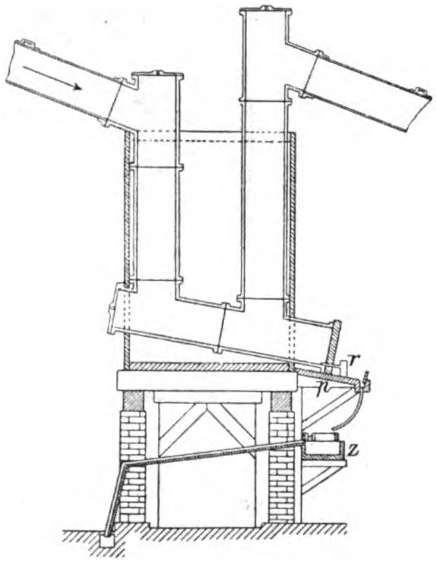


Fig. 205.

Der Guibal-Ventilator, welcher den erforderlichen Zug für 5 Oefen schafft, hat ein Gerüst von Eisen; die Flügel bestehen aus Holz. Der Durchmesser desselben beträgt 2,78 m, die Breite 0,71 m. Die aus Schmiedeeisen hergestellten Theile des Ventilators müssen alle 2 Jahre erneuert werden.

Was nun den Betrieb des Ofens anbetrifft, so setzt man in denselben Erz ein, dessen Quecksilbergehalt gewöhnlich zwischen 5 und 8% schwankt, manchmal aber auch bis 10% hinaufgeht. Dem Erze setzt man $1\frac{1}{2}$% Holzkohle zu. Das auf den Rosten verbrannte Feuerungsmaterial ist Tannen- oder Eichenholz. Wenn der Ofen in regelmässigem Betriebe ist, wird in Zeiträumen von je 2 Stunden gezogen und aufgegeben. Jeder Satz bleibt gegen $2\frac{1}{4}$ Tage im Ofen. Die Belegschaft der zwei Oefen beträgt zusammen 2 Arbeiter in der Schicht. In 24 Stunden werden in einem Ofen 10 t Erz (granza) verarbeitet. Bei ärmeren Erzen würde das Durchsetzquantum des Ofens ein grösseres sein. Der Brennstoffverbrauch beträgt 2,7 cbm Scheitholz pro 24 Stunden. Nach Egleston (l. c.) stand im Jahre 1888 von den beiden Oefen zu Neu-Almaden der eine Ofen 345

Digitized by Google

Tage im Betriebe und verarbeitete 3185 t Granza-Erze. Man erhielt 7062 Flaschen (à 34,7 kg) Quecksilber gleich 8,48% Ausbringen. Der zweite Ofen stand nur 157 Tage im Betriebe und verarbeitete 1486 t Erz. Man erhielt 3050 Flaschen Quecksilber gleich 7,84% Ausbringen aus dem Erz.

Der Ofen von Langer.

Dieser Ofen wurde 1878 von Langer in Idria entworfen und stellt einen abgeänderten Exeli'schen gepanzerten Ofen dar. Von dem letzteren weicht er hauptsächlich dadurch ab, dass er einen ovalen Horizontalquerschnitt besitzt und dass er nicht allein steht, sondern dass 4 nebeneinander befindliche Oefen in einen Panzer eingeschlossen sind.

Die Einrichtung des Ofens (bzw. von 4 Oefen) mit eingeschlossener Condensationsvorrichtung ist aus den Figuren 208, 209 u. 210 ersichtlich. B sind die auf einer Eisenplatte stehenden von einem Panzer eingeschlossenen Oefen. Die Schächte besitzen von der Gicht ab auf 4,25 m Höhe einen Horizontalquerschnitt von $2{,}25 \times 1{,}75$ qm und ziehen sich von da bis zur

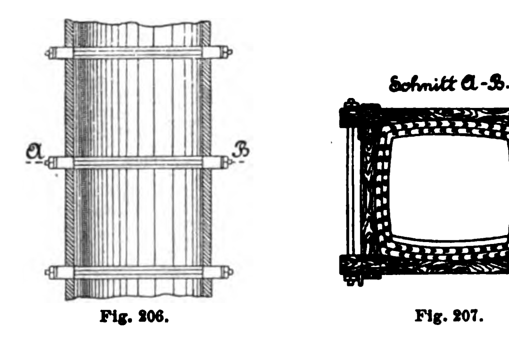


Fig. 206. Fig. 207.

Sohle des Ofens = 2,75 m Höhe auf einen Horizontalquerschnitt von $1{,}75 \times 1{,}10$ qm zusammen. Der Ofen besitzt an jeder kurzen Seite zwei Treppenrostfeuerungen, im Ganzen also 4 Feuerungen c. Unter denselben befinden sich 4 Ziehöffnungen a b zum Herausschaffen der Destillationsrückstände. Die Begichtung geschieht durch Heben des an einer Stange d befestigten Conus D in dem Gehäuse C. Das obere Ende des letzteren ist durch den in einem Wasserverschluss befindlichen Deckel n verschlossen. Derselbe besteht aus Holz. Sein Gewicht ist durch Gegengewichte p ausgeglichen.

Die Gase und Dämpfe treten im obersten Theile des Ofens in gusseiserne Röhren E von 47 cm lichter Weite. In jedem Ofen liegen 3 dieser Röhren. Dieselben sind auf jeder Seite mit 2 oblongen Oeffnungen versehen, durch welche die Gase und Dämpfe eintreten. An diese Röhren sind die eigentlichen Condensationsröhren, gleichfalls als Gusseisen hergestellt, angeschlossen.

Die Röhren treten in 3 Strängen für jeden Ofen in Kühlkasten K, in welchen die Condensation durch ständig zufliessendes kaltes Wasser in

Digitized by Google

der nämlichen Weise erfolgt, wie Seite 297 dargelegt ist. Das kalte Wasser fliesst durch das Rohr h auf den Boden des Kastens, während das warme Wasser im oberen Theile des Kastens durch das Rohr i abfliesst und zuerst in die Rinne k und dann in den Sumpf m gelangt. Die Condensations-

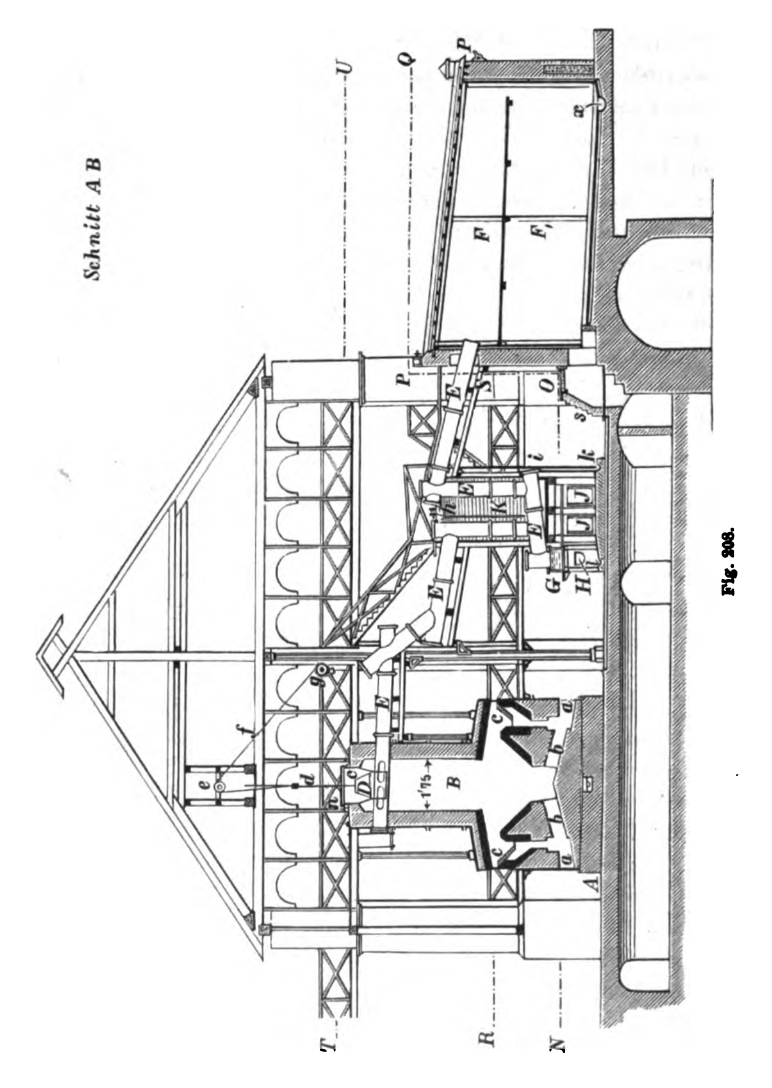


Fig. 208.

producte sammeln sich in dem Kasten G, aus welchem das Quecksilber mit einem Theil Stupp in die Kapelle H abgelassen werden kann. Die sauren Wasser lässt man aus dem Stupp-Sammelkasten G abwechselnd in zwei Klärkasten I und nach erfolgter Klärung durch das Gerinne k in den Sumpf m fliessen.

Digitized by Google

Die Gase und die nicht condensirten Dämpfe gelangen in die Condensationskammern P.

Dieselben sind aus Mauerwerk hergestellt, dessen Fugen mit Cement verstrichen sind. Die Seitenwände sind zuerst mit Asphalt, dann mit

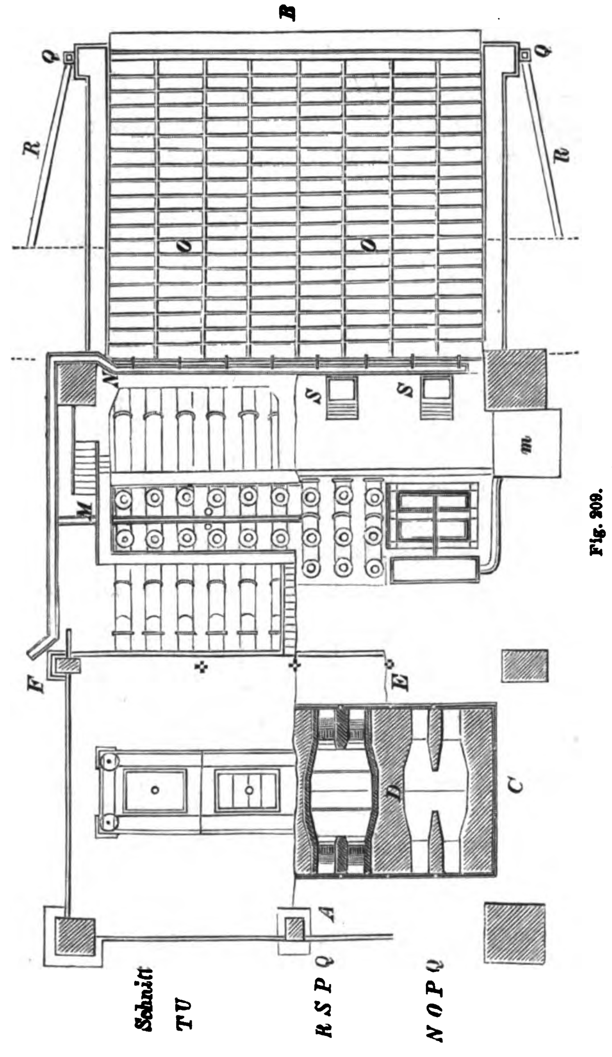


Fig. 209.

Cementguss und schliesslich mit glatt gehobeltem Holz ausgekleidet. Der Kammerboden besteht aus einer Betonlage von 8 cm Stärke, über welche ein starkes Asphaltpflaster gelegt ist. Die Decke der Kammer besteht aus tassenförmigen Gusseisenplatten O, welche aneinandergeschraubt und an den Verbindungsstellen durch Kautschuckschnüre gedichtet sind. Die Decke wird durch über dieselbe geleitetes Wasser gekühlt. Die Kammer

Digitized by Google

ist durch hölzerne Scheidewände in 4 den einzelnen Oefen entsprechende Abtheilungen getheilt. Jede dieser Abtheilungen ist durch eine horizontale Scheidewand in einen oberen Raum F und einen unteren Raum F' geschieden. Aus den Kammern ziehen die Gase durch die Canäle S in ein unterirdisches Kammersystem, gelangen dann noch in einer Reihe von Oefen gemeinschaftliche Centralkammern und schliesslich zur Esse bzw. zum Ventilator.

In einem Ofen wurden in 24 Stunden 15,9 t Stufferz mit 0,2 bis 0,8 % Quecksilber durchgesetzt. Auf 10 t Erz wurden 0,067 cbm Holz verbraucht. Der Quecksilberverlust betrug 1893 nach Exeli 9,12 %.

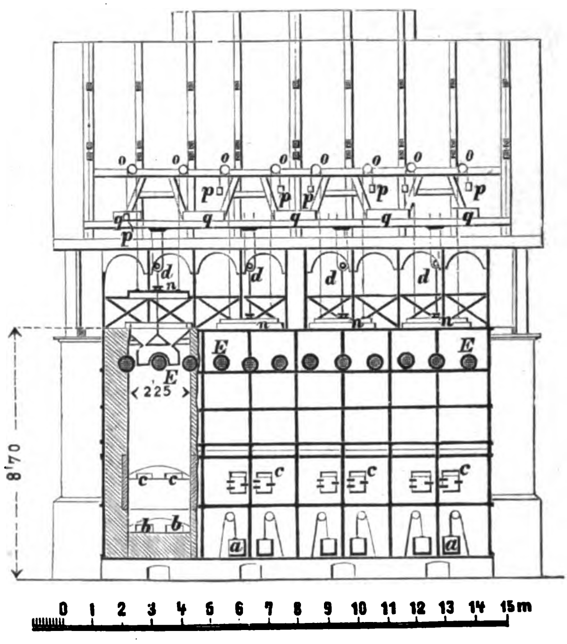


Fig. 210.

Die Langer-Oefen dienen gegenwärtig bei vermauerter Feuerung als eigentliche Schachtöfen, in welchen die Erze zusammen mit dem Brennstoff (Holzkohle) aufgegeben werden.

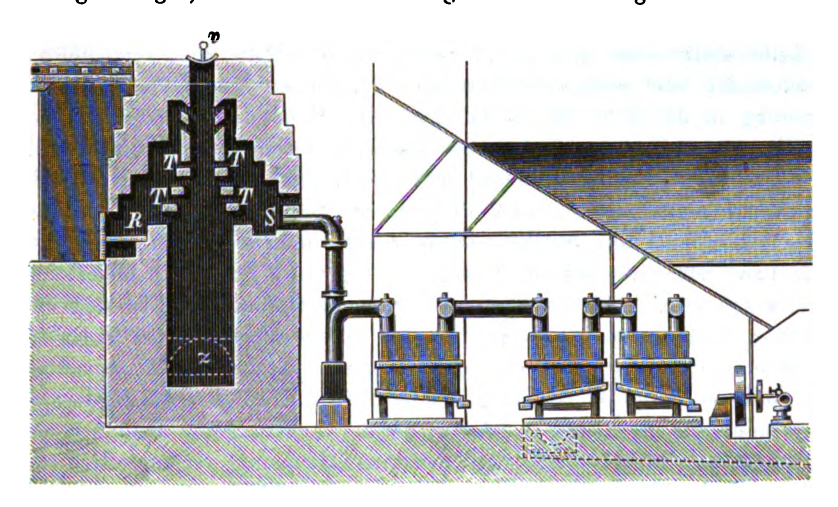
Die Condensationsvorrichtung ist durch den Czermak'schen Condensator mit Steinzeugröhren ersetzt worden.

Der Knox-Ofen.

Dieser Ofen wurde 1874 und 1875 auf der Redington Mine bei Knoxville in Californien eingerichtet und dann auf einer Reihe anderer Werke in Californien eingeführt. Er war für die gleichzeitige Verarbeitung von Stückerzen und Erzklein bestimmt. Obwohl er für Stücke sowohl als auch für Gemenge von Stücken und Erzklein, in welchen indess das

Digitized by Google

Erzklein einen gewissen Antheil nicht überschreiten durfte, recht gut arbeitete und sich besonders dem modificirten Idrianer-Ofen bei Weitem überlegen zeigte, so hat er doch in Folge der Einrichtung besonderer Oefen



5m 4 3 2 1 0 10 Meter

Fig. 211.

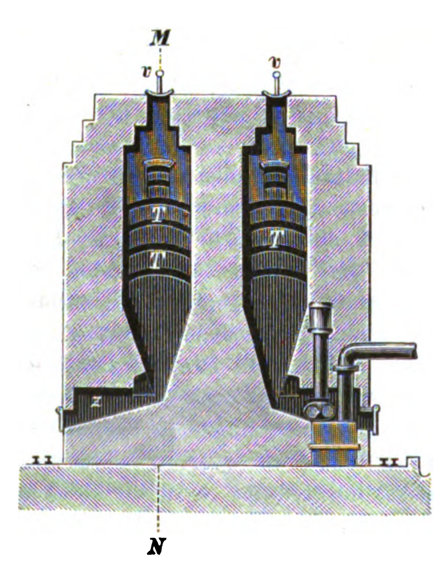


Fig. 212.

für die Vorarbeitung von Erzklein und beim Vorhandensein anderweiter guter Oefen für die Verarbeitung von Stückerzen nicht die zuerst erwartete Verbreitung gefunden. Gegenwärtig steht er sogar, nachdem die Werke,

Digitized by Google

welche ihn zuerst eingeführt hatten, ausser Betrieb gekommen sind, nur noch auf der Redington Mine in Anwendung. Es wird ihm besonders nachgerühmt, dass er Erze mit $1^1/_2$ % Quecksilber noch gut verarbeitet. Die Einrichtung des Ofens ist aus den Figuren 211 u. 212 ersichtlich. Derselbe stellt einen sich auf 2 Seiten bis zur Mitte hin treppenförmig erweiternden, mit gemauerten Gurtbögen versehenen Schacht mit seitlicher Feuerung in der Mitte der Höhe dar. Die Höhe des Ofens, deren man am besten zwei oder erforderlichen Falles 4 nebeneinander baut, beträgt 11,8 m. Der Horizontalquerschnitt des Ofenschachtes ist rechteckig. Wie die Figuren zeigen, erweitert sich der Schacht von der Gicht aus bis zu der Feuerung, welche letztere 6,1 m unter der Gicht liegt. Der eigentliche Schacht würde hier nach den Figuren 7 Fuss Seite haben, also quadratisch sein. Im Interesse einer guten Erhitzung der Erze hat man indess nach Egleston l. c. p. 842 bei den später eingerichteten Oefen die Entfernung der Seite, an welcher die Feuerung liegt, von der gegenüberliegenden Seite auf 0,6 m herabgemindert. Es stellt daher der Horizontalquerschnitt des Schachtes in der Höhe der Feuerung ein Rechteck von $2{,}1 \times 0{,}6$ qm. Inhalt dar. An der Ausziehöffnung verjüngt sich der Horizontalquerschnitt des Schachtes wieder auf $0{,}6 \times 0{,}6$ m.

Durch die Gurtbögen T werden zwei Kammern R und S gebildet. Die Kammer R enthält die Feuerung, während in der Kammer S das Abzugsrohr für die Gase und Dämpfe liegt. Die aus Mauerwerk hergestellten 5 Gurtbögen T, von welchen die beiden obersten kleiner sind als die unteren, lassen Schlitze zwischen sich, so dass die Feuergase durch die eine Reihe derselben in den Schacht eintreten und durch die andere Reihe aus demselben in die Kammer S austreten können. Durch diese Einrichtung ist die Flamme gezwungen, in horizontaler Richtung durch die im Schachte befindliche Erzsäule zu ziehen. Die Verbrennungsgase sowie die im Schachte entbundenen Säuren des Schwefels und Quecksilberdämpfe werden aus der Kammer S durch einen Blower in die Condensationsvorrichtungen gesaugt. Die drei unteren Bogen treten treppenartig zurück, so dass hier eine Erweiterung des eigentlichen Schachtes eintritt. Durch dieses Zurücktreten ist nicht nur eine Auflockerung der Erzsäule an der Feuerstelle und dadurch ein besseres Hindurchziehen der Flamme durch dieselbe ermöglicht, sondern es wird auch dadurch vermieden, dass durch die Schlitze Erze in die gedachten Kammern hineinfallen können. Durch die Feuerung werden die Erze derartig erhitzt, dass sie im unteren Theile des Schachtes von selbst fortbrennen. z ist die Oeffnung zum Ausziehen der Destillationsrückstände. Die Gicht ist durch einen Deckel v von der Gestalt eines Kugelsegmentes geschlossen, welcher beim Begichten durch eine am Erzwagen angebrachte Vorrichtung zur Seite geschoben wird.

Die Kammer S ist am Boden mit starken Eisenplatten belegt, welche das Eindringen von Quecksilber in das Mauerwerk verhindern sollen. Aus dieser Kammer gelangen die Gase und Dämpfe durch ein 0,45 m weites

Digitized by Google

Gusseisenrohr in die Knox-Osborne'schen Condensationsvorrichtungen. Dieselben bestehen aus einer Reihe (16 bis 19) von Gusseisen- und Holzkästen mit rechteckigem Horizontalquerschnitt und geneigtem Boden, welche durch knieförmige Gusseisenrohre mit einander verbunden sind. Die Einrichtung derselben ist aus den Figuren 213, 214 u. 215 ersichtlich. Dieselben sind je 2,4 m lang, 0,75 m breit, an der einen Seite 1,5 m hoch, an der andern Seite 1,8 m hoch. Sie werden dadurch gekühlt, dass zuerst der Deckel und dann von dem letzteren aus die Seitenwände mit Wasser berieselt werden. Die Zahl derselben beträgt 16 bis 19. Die letzten acht Kästen der Reihe sind aus Holz angefertigt. Da der Boden der Eisenkästen stets mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, so wird er nicht stärker angriffen als die Seitenwände. Man hat in Folge dieser Beobachtung die Dicke der Bodenplatten, welche anfangs sehr stark war, vermindert. Hinter dem letzten Condensator befindet sich ein Root-

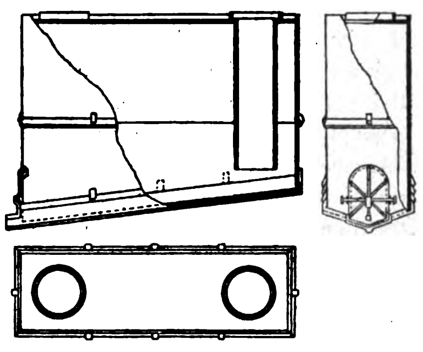


Fig. 213 bis 215.

Blower, und zwar ein besonderer Blower für jeden Ofen, welcher die aufgesaugten Gase durch einen Holz-Canal in einen Thurm aus Holz von 4,5 m Höhe und 1,2 qm Querschnitt drückt. In diesem Thurm, welcher eine Füllung von Steinen besitzt und mit Wasser berieselt wird, gelangen die letzten Antheile von Quecksilber zur Condensation. Die nicht condensirten Gase werden aus dem Thurm durch einen langen Canal nach dem Gipfel eines Berges geleitet, wo sie in das Freie gelangen.

Die in den Kästen niedergeschlagenen Condensationsproducte gelangen durch eine Oeffnung am Ende der geneigten Bodenplatten in Rinnen und aus den letzteren in Kessel. Aus denselben wird das Quecksilber ausgeschöpft, während die sauren Wasser in Klärkästen geleitet werden, in welchen sich die von denselben mitgeführten metallischen Theile absetzen.

Bei der hohen Temperatur, welche die Gase und Dämpfe vor ihrem Eintritt in die Condensationsvorrichtungen besitzen, schlägt sich der grössere Theil des Quecksilbers erst in den mittleren Kästen der Reihe nieder. In den hinteren Kästen dagegen condensiren sich verhältnissmässig grosse Mengen von sauren Wassern.

Digitized by Google

Das Aufgeben der Erze und das Ziehen der Destillationsrückstände erfolgt in Zwischenräumen von je 1 Stunde. Es wird bei normalem Betriebe 1 t Erz aufgegeben, so dass der Ofen in 24 Stunden 24 t Erz durchsetzt. Das Erz durchwandert den Ofen in einem Zeitraum von 3 Tagen. Auf der Redington Mine bestand der Erzsatz nach Egleston aus $^1/_2$ bis $^3/_4$ grobem Erz und $^1/_2$ bis $^1/_4$ Erzklein. Der durchschnittliche Quecksilbergehalt betrug $1^1/_2$ %. Bei grösseren Mengen von Erzklein sowie bei feuchten Erzen ging das Durchsetzquantum bis auf 12 t herunter.

Der Holzverbrauch auf der Redington Mine betrug bei Anwendung von gutem Holz in 24 Stunden pro Doppelofen 1—$1^1/_2$ cord, je nachdem mehr oder weniger Erzklein in dem Satz vorhanden war.

Bei einem einfachen Ofen mit 24 t Durchsetzquantum waren 6 Mann Bedienung in 24 Stunden erforderlich, bei einem Doppelofen mit 48 t Durchsetzquantum 8 Mann, bei 4 Oefen mit 100 t Durchsetzquantum 10 Mann.

Die Entfernung der Stupp aus den Condensatoren und Röhren geschieht wöchentlich einmal. Dieselbe ist bei jedem der Kästen in wenigen Minuten beendet. Bei der kräftigen Wirkung der Blower können hierbei keinerlei Gase und Dämpfe aus den Kästen austreten und nachtheilig auf die Gesundheit der Arbeiter einwirken.

Ueber die Verluste an Quecksilber liegen keinerlei Angaben vor.

Wie erwähnt, werden Knox-Oefen nicht mehr gebaut.

Die Oefen für Erzklein.

Die Oefen von Hüttner und Scott.

Von Hüttner und Scott sind Oefen für die Verarbeitung der Erze von gröberem Korn, der „granzita", von 0,082—0,031 m Seite sowohl als auch für die Verarbeitung von feinerem Korn, der sog. Tierras, von weniger als 0,031 m Seite angegeben worden. Diese Oefen, welche zuerst in Neu-Almaden in Californien im Jahre 1875 eingeführt wurden, sind Schachtflammöfen, in welchen der freie Fall der Erze durch im Schachte angebrachte Hindernisse beschränkt wird. Diese Hindernisse sind, wie bei dem Schachtröstofen von Hasenclever und Helbig (Bd. I, Seite 59), abwechselnd parallel liegende Platten von 45° Neigung, auf welchen das Erzklein (dessen natürlicher Böschungswinkel 33° beträgt) herabrutscht. Dasselbe wird aber nicht, wie bei dem Ofen von Hasenclever und Helbig, continuirlich aus dem Ofen entfernt, sondern die Destillationsrückstände werden in kurzen Zwischenräumen aus dem Ofen herausgezogen.

Diese Oefen haben sich vorzüglich bewährt und stehen in Neu-Almaden in ausgedehnter Anwendung.

Der Granzita-Ofen.

Dieser Ofen unterscheidet sich vom Tierras-Ofen hauptsächlich dadurch, dass der Zwischenraum zwischen je zwei zu einander geneigten

Digitized by Google

Platten grösser ist als bei dem letzteren, nämlich 0,177 m und dass das Ausziehen der Rückstände ohne Hülfe von Schüttelvorrichtungen, wie sie bei den Tierras-Oefen vorhanden sind, erfolgt. Die älteren Oefen besitzen zwei Schächte, während bei den zuletzt gebauten Oefen 4 Schächte (mit einer gemeinschaftlichen Feuerung) in einem Massiv vereinigt sind.

Die allgemeine Einrichtung eines Ofens mit 2 Schächten erhellt aus den Figuren 216, 217 u. 218.

Jeder Schacht ist mit um 45° geneigten wechselständigen Thonplatten ausgesetzt. Sobald durch die Ziehöffnungen die Destillationsrückstände

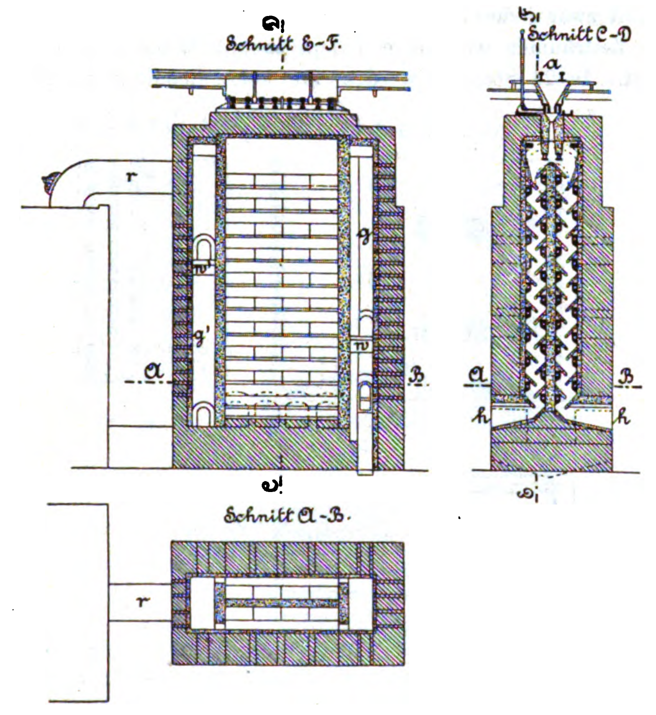


Fig. 216 bis 218.

ausgezogen werden, rutscht das darüber befindliche Erz nach. Die obersten Thonplatten werden frei und von Neuem mit Erz besetzt. Das Einführen des Erzes in den Schacht geschiebt durch den Trichter a. Feuergase und Luft machen den umgekehrten Weg wie das Erz, wobei sie die Platten sowohl von unten als auch von oben bestreichen. Der Weg der Gase ist durch die aus feuerfesten Steinen hergestellten Scheider w und w′ vorgeschrieben. Sie ziehen von dem unter w liegenden Roste aus in den Raum g′, bestreichen also das erste Drittel des Ofens der Länge nach; dann ziehen sie, durch w′ verhindert in g′ höher emporzusteigen, durch das zweite Drittel des Ofens in den Raum g und aus diesem durch das letzte Drittel in das Rohr r, welches sie in die Condensationsvorrichtungen führt.

Digitized by Google

Jeder der Schächte ist i. L. 8,38 m hoch, 0,76 m breit und 3,5 m lang. Die Zahl der um 45° geneigten Platten an jeder Seite je eines Schachtes beträgt 10. Der Zwischenraum zwischen je zwei gegen einander geneigten Platten, durch welche das Erz hindurchgehen muss, beträgt 0,177 m. Die mit den gedachten Scheidern versehenen senkrechten Gascanäle sind 2,5 m weit. Das in den Trichter a aufzugebende Erz hat ein Sieb mit Oeffnungen von 0,095×0,063 qm Grösse zu passiren. Die Trichter sind an ihrem unteren Ende durch Kegelventile verschlossen. Die Destillationsrückstände werden in Zeiträumen von je 40 Minuten ausgezogen und zwar jedes Mal 1/2 t für beide Schächte zusammen. In den nämlichen Zeiträumen wird eine entsprechende Menge Erz in den Ofen nachgesetzt. In 24 Stunden werden für beide Schächte zusammen 18 t

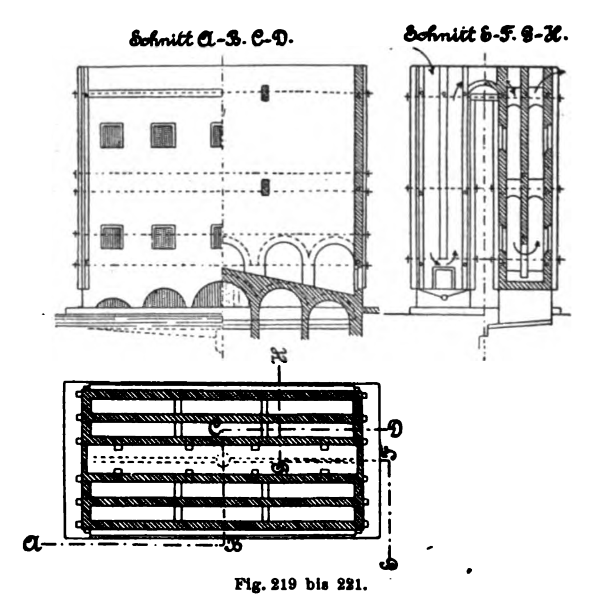


Fig. 219 bis 221.

Erz durchgesetzt bei einem Brennstoffaufwand von 3/4 cord Holz. Die Bedienungsmannschaft des Ofens in der Schicht beträgt 3 Mann.

Im Jahre 1888 arbeitete dieser Ofen in Neu-Almaden 128 Tage, setzte 2375 t Erz durch und lieferte bei einem Ausbringen aus den Erzen von 1,995% 1239 Flaschen (à 34,7 kg) Quecksilber.

Die Condensationsvorrichtungen sind Kammern, welche zum Theil aus Mauerwerk, zum Theil aus Glas und Holz hergestellt sind. Die Glas- und Holz-Condensatoren bilden die hinteren Kammern, in welche der Gasstrom abgekühlt eintritt.

Die Einrichtung der gemauerten Condensatoren ist aus den Figuren 219, 220 u. 221 ersichtlich. Sie stellen 8,23 m hohe und 1,828 m breite Kammern dar, welche durch eine Scheidewand aus Mauerwerk in 2 Ab-

Digitized by Google

theilungen getheilt sind. Die einzelnen Kammern sind mit einander durch gemauerte Canäle von 1,21×1,21 qm Querschnitt verbunden. Zur bequemen Reinigung sind in den Seitenwänden 2 Reihen von Oeffnungen von je 0,6 m Seite angebracht. Dieselben sind in den heisseren Kammern durch gusseiserne Platten, in den kühleren Kammern durch Schiebefenster verschlossen. Der Boden ist mit Cement belegt. Ueber der Cementlage befindet sich in den kühleren Kammern eine Asphaltlage. Der Boden ist nach der Mitte hin sowohl als auch nach einer Seite hin geneigt. Die Wände der kühleren Kammern sind mit einem Gemenge von Asphalt und Kohlentheer bestrichen. Der Weg der Gase und Dämpfe durch die Kammern ist durch Pfeile angedeutet. Sie treten am oberen Ende des Condensators ein, durchziehen die erste Abtheilung desselben, gelangen unten in die zweite Abtheilung, durchziehen diese, treten am oberen Ende

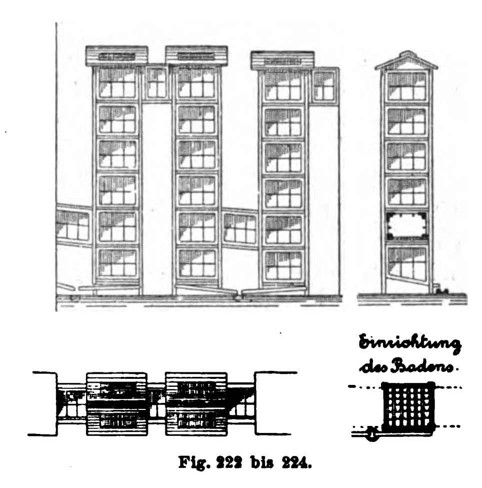


Fig. 222 bis 224.

derselben in einen zweiten Condensator, welchen sie in der nämlichen Weise durchlaufen, um dann in die folgenden Condensatoren und schliesslich zu dem Ventilator zu gelangen. Das Quecksilber schlägt sich auf dem geneigten Boden der Kammern nieder und fliesst in der in demselben angebrachten Rinne in ein ausserhalb angebrachtes Gerinne, welches aus Mauerwerk hergestellt und mit Asphalt gedichtet ist. Aus diesem Gerinne gelangt das Quecksilber in die Sammelkessel.

In der neuesten Zeit sind in den Wänden dieser gemauerten Condensatoren sog. waterbacks angebracht worden. Es sind das gusseiserne Kästen von 1,092 m i. L. Länge, 0,406 m i. L. Höhe und 0,355 m Breite, in welchen Wasser circulirt. An der Aussenseite besitzen sie einen 0,203 m breiten Flantsch, an welchen der mit Holz gefütterte Deckel angeschraubt wird. Sie besitzen eine Scheidewand, durch welche dem am Boden des Kastens durch 4 Rohre eintretenden kalten Wasser sein Weg angewiesen wird. Diese waterbacks sind bei den beiden ersten Kammern

Digitized by Google

des in Rede stehenden Ofens angebracht. Die Wasserkästen (water-box) haben sich sehr gut bewährt und veranlassen das Quecksilber, sich zum weitaus grössten Theile schon in den ersten gemauerten Kammern zu condensiren, während es sich früher in der 4. bis 7. Kammer niederschlug. Sie halten bis 4 Jahre aus.

Die mit diesen Wasserkästen versehenen Kammern werden in Almaden als die besten aller Condensationsvorrichtungen angesehen und haben die Glas- und Holzcondensatoren zum grösseren Theile verdrängt.

Die Einrichtung der neuesten Glas- und Holzcondensatoren, welche in der Zahl von 12 bis 15 hinter den gemauerten Condensatoren aufgestellt sind, ist aus den Figuren 222, 223 u. 224 ersichtlich.

Sie sind abwechselnd oben und unten mit einander verbundene Thürme von 7,62 m Höhe, 1,2 m Breite und 1,2 m Tiefe. Sie bestehen aus in Holz eingesetzten Glasscheiben und enthalten keinerlei Theile und Verbindungen aus Eisen. Der Boden besteht aus dachziegelförmig übereinandergelegten Glasscheiben und ist nach der Seite hin, an welcher sich die Rinne für die Abführung des Quecksilbers befindet, geneigt. Am Ende dieser Rinne ist ein irdener Topf zur Ansammlung des Quecksilbers angebracht. Das Dach besteht gleichfalls aus Glas, ebenso wie die Verbindungs-Canäle. Die Gase und Dämpfe steigen in den Condensatoren abwechselnd auf und nieder.

In diesen Condensatoren wird nur wenig Quecksilber, aber viel saures Wasser niedergeschlagen. Die Temperatur in denselben beträgt 55 bis 80° Fahrenheit. Sollen die Condensatoren dicht bleiben, so dürfen sie nicht ausser Betrieb gesetzt werden, weil anderenfalls das Holz aus Mangel an Feuchtigkeit einschrumpft.

Aus den Glaskammern treten die Gase durch einen Holz-Canal von der Seite 298 beschriebenen Einrichtung in einen aus Ziegelmauerwerk hergestellten Thurm, von wo sie durch einen Guibal'schen Ventilator abgesaugt und in eine Esse gedrückt werden.

Die Einrichtung des neueren Granzita-Ofens mit 4 Schächten ist aus den Figuren 225, 226 u. 227 ersichtlich[1]). Derselbe stellt einen doppelten Ofen der vorbeschriebenen Art dar. Figur 225 stellt die äussere Ansicht und den Verticalschnitt ZZ, Figur 226 den Verticalschnitt nach OPQR, Figur 227 den Horizontalschnitt VWXY dar. Der ganze Ofen ist 10,9 m hoch, 7,8 m lang und 5,33 m weit. Der Boden des Ofens ist durch Gusseisenplatten a quecksilberdicht gemacht. Der Ofen enthält vier Schächte mit einer gemeinschaftlichen Feuerung. Jeder Schacht ist 8,223 m hoch, 3,5 m lang und 0,66 m weit. Die Platten, auf welchen das Erz herabrutscht, sind um 45° geneigt. Die Oeffnung zwischen je zwei gegeneinander geneigten Platten beträgt 0,203 m. JJ ist der von 2 Seiten des Ofens mit Holz beschickte Rost. Die Verbrennungsluft wird durch

[1]) Egleston, l. c. S. 877. Engin. and Mining Journal 1885. S. 174.



das Rohr g, welches durch einen Theil der Condensationskammern durchgeführt ist, in erwärmtem Zustande zugeführt und tritt durch eine Reihe von Canälen unter den Rost. Die Leitung der Feuergase ist ähnlich eingerichtet,

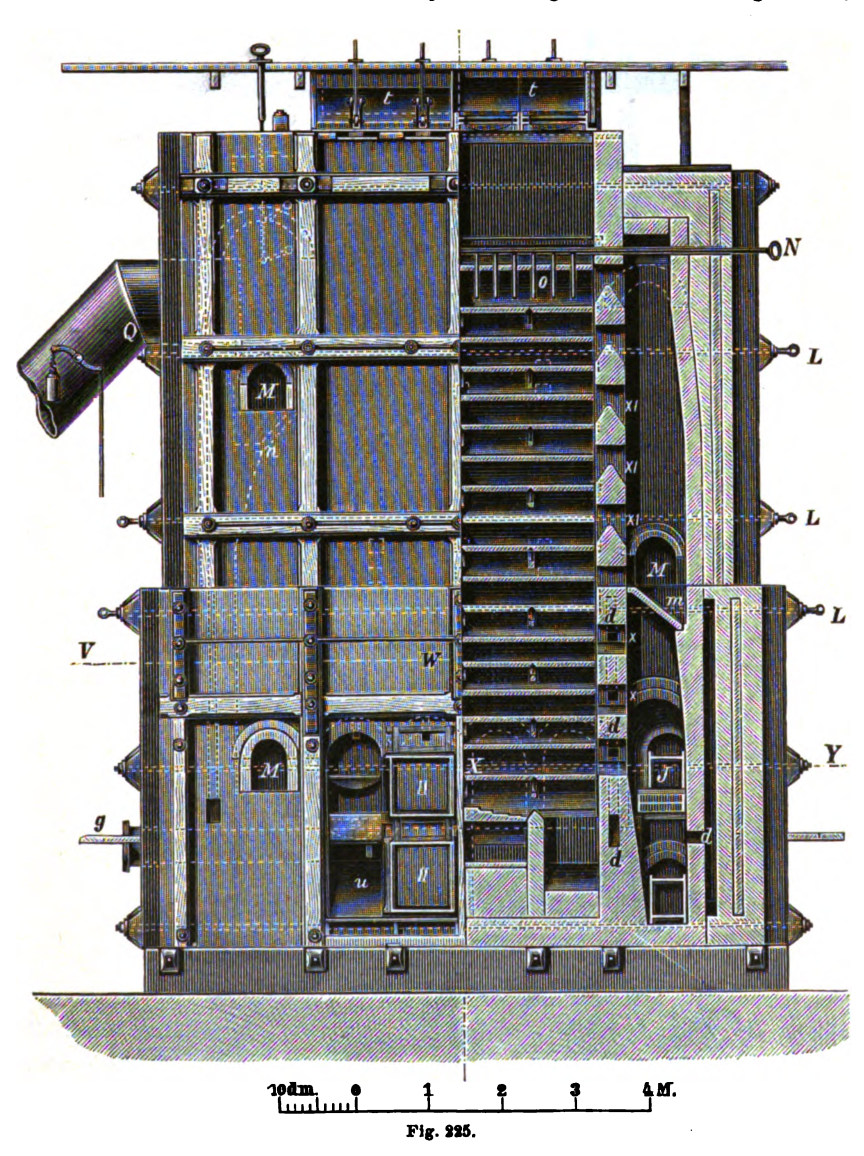


Fig. 225.

wie bei dem Granzita-Ofen mit zwei Schächten. An den beiden schmalen Seiten der Schächte sind die mit Scheidern m und n versehenen Kammern III und IV angebracht. Die Feuergase ziehen von dem im unteren Theile der Kammer III liegenden Roste JJ aus in dieser Kammer bis zum

Scheider m aufwärts und gelangen dann durch die Oeffnungen X in das untere Drittel der 4 Schächte, welche letzteren sie der Länge nach durch-

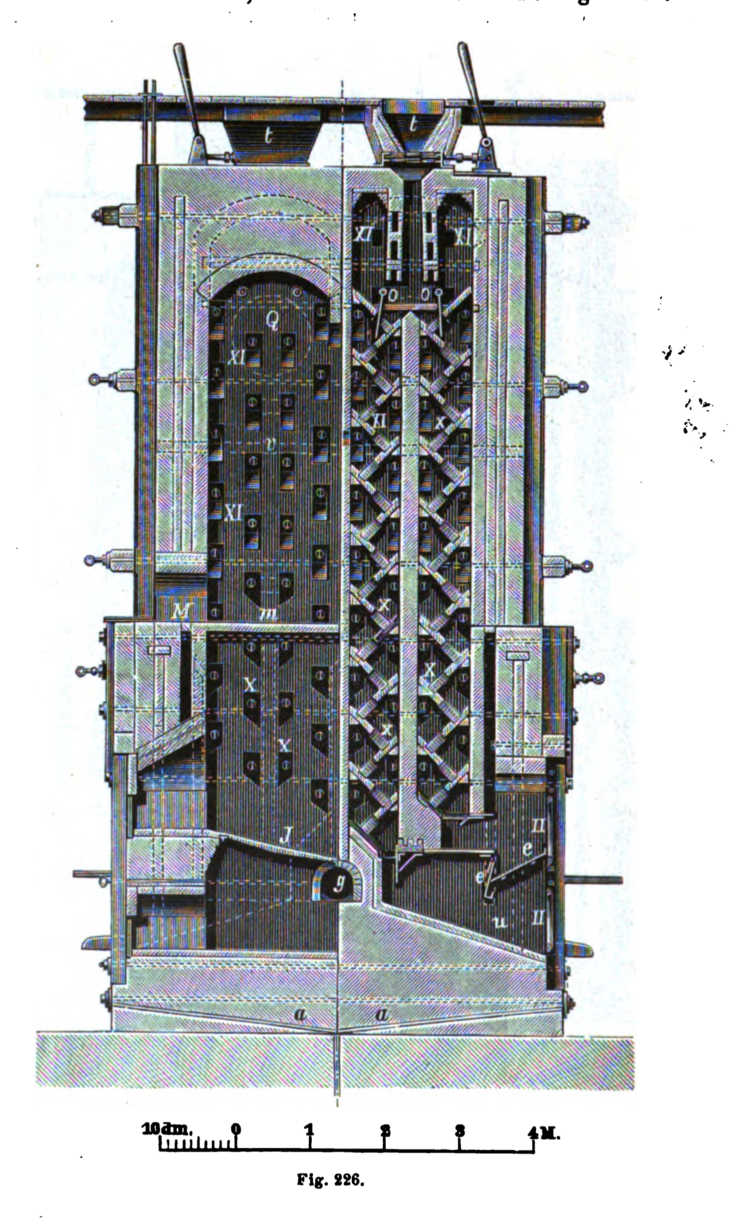


Fig. 226.

ziehen, um durch die Oeffnungen XI in die Kammer IV zu treten. In derselben ($^2/_3$ Höhe) ist der Scheider n angebracht, welcher die Gase und Dämpfe zwingt, das zweite Drittel der 4 Schächte der Länge nach zu

Digitized by Google

durchziehen und dann durch die Oeffnungen XI wieder in die Kammer III zu treten. Aus der letzteren gelangen sie in das letzte Drittel der vier Schächte, durchziehen dasselbe und gelangen dann in den oberen Theil der Kammer IV, aus welchem sie durch Gusseisenrohre Q in die Condensationsvorrichtungen geführt werden. Die Oeffnungen XI haben eine geneigte Basis, damit der sich in denselben ansammelnde Flugstaub abrutschen kann. Hierdurch soll eine Verstopfung der Oeffnungen nach

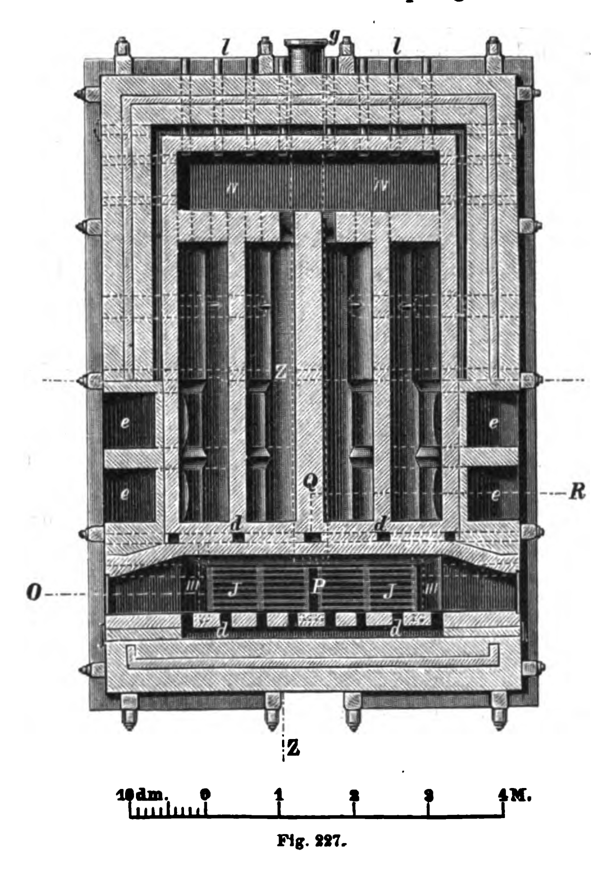


Fig. 227.

Möglichkeit vermieden oder doch beschränkt werden. Um die gesammten Oeffnungen freizuhalten und um ein Festsetzen der Erze auf und zwischen den Rutschplatten (wie es besonders bei nassen Erzen eintritt) zu verhüten, sind gegenüber den einzelnen Zügen im Ofengemäuer Gasröhren l (Figur 227) von 0,0762 m Durchmesser angebracht. Durch diese Rohre, welche während des Betriebes durch Thonpfropfen verschlossen gehalten werden, können Eisenstangen L eingeführt werden, welche den Flugstaub und die zusammengesinterten Massen entfernen. Der Flugstaub wird durch die Thüren M entfernt. Das auf den obersten Rutschplatten zusammenge-

Digitized by Google

sinterte Erz wird durch die eisernen Krähle O, welche an der Schiebestange N befestigt sind, aufgelockert. t sind die Aufgabetrichter, deren untere Enden durch Hebelschieber geschlossen bzw. geöffnet werden. u sind durch Thüren verschliessbare Ziehöffnungen zur Entfernung der Destillationsrückstände. An jeder langen Seite des Ofens sind 4 dieser Oeffnungen vorhanden. Die Destillationsrückstände der inneren Schächte fallen direct auf die mit einer Gusseisenplatte belegte schräge Sohle des Ofens, während die Destillationsrückstände der äusseren Oefen auf die Platte c fallen und erst nachdem die Klappe e zurückgeschlagen worden ist, auf die Sohlplatte des Ofens gelangen.

Die Destillationsrückstände werden an jeder Seite des Ofens in Zwischenräumen von je 40 Minuten ausgezogen, und zwar wird aus jeder der acht Ziehöffnungen je $^1/_8$ t entfernt, so dass alle 80 Minuten insgesammt 2 t aus dem Ofen gezogen werden. In den nämlichen Zeiträumen wird eine entsprechende Menge frischen Erzes nachgesetzt. Das Erz bleibt gegen 30 Stunden im Ofen. In 24 Stunden beträgt das Gesammt-Durchsetzquantum des Ofens 36 t. Der Brennstoff-Verbrauch in dieser Zeit beträgt $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ cord Eichenholz.

Die Belegschaft des Ofens in der Schicht beträgt 5 Mann, wenn er allein arbeitet. Arbeitet der oben beschriebene, mit 2 Schächten versehene Ofen gleichzeitig mit, so genügen 3 Mann für die Bedienung.

Der Quecksilbergehalt der in diesem Ofen verarbeiteten Erze geht häufig auf $^3/_4$ bis 1 % herunter.

Im Jahre 1888 stand dieser Ofen 236 Tage im Betriebe und verarbeitete 8420 t Erz, woraus man bei 1,375 % Quecksilberausbringen 3073 Flaschen Quecksilber (zu 24,7 kg Quecksilber) erhielt.

Dieser Ofen ist dem Ofen mit 2 Schächten vorzuziehen, wie schon daraus hervorgeht, dass die Kosten der Verarbeitung einer t Erz [1]) 0,64 Dollar betrugen, während sich dieselben bei dem Ofen mit 2 Schächten auf 1 Dollar beliefen. Die Arbeitslöhne betrugen bei dem erstgedachten Ofen 0,28 Dollar, bei dem Ofen mit 2 Schächten dagegen 0,46 Dollar.

Die Condensationsvorrichtungen sind, wie bei dem Ofen mit 2 Schächten, gemauerte Kammern und Glas- und Holzkammern. Die zwei ersten der gemauerten Kammern und die vierte Kammer sind mit in die Wände derselben eingelassenen Gusseisenkästen, den auf Seite 309 beschriebenen waterbacks versehen. In der dritten Kammer sind Trockenöfen für das Erzklein enthalten, welche daselbst die Abkühlung der Gase und Dämpfe bewirken.

Die Zahl der waterbacks in den gemauerten Kammern beträgt 2 für jede Kammer. Im Ganzen sind 10 gemauerte Kammern vorhanden, an welche sich noch 15 Glas- und Holz-Condensatoren anschliessen. Aus den letzteren gelangen die Gase in einen gemauerten Thurm und schliesslich

---

[1]) Egleston, C. c. p. 879, 878.

Digitized by Google

durch einen Canal zu dem Guibal'schen Ventilator, welcher die Gase in einen Schornstein drückt.

Der Tierras-Ofen.

Die Tierras-Oefen sind ähnlich eingerichtet wie die Granzita-Oefen, nur sind die Zwischenräume zwischen den Rutschplatten weniger weit, nämlich 0,0762 und 0,1270 m und das Ausziehen der Destillationsrückstände erfolgt mit Hülfe sogen. Rüttelplatten aus Gusseisen. Es stehen sowohl Doppel-Oefen mit je 2 Schächten als auch Doppel-Oefen mit je 3 Schächten im Betriebe. Die Einrichtung der Doppel-Oefen mit je 3 Schächten ist aus den Figuren 228 u. 229 ersichtlich.

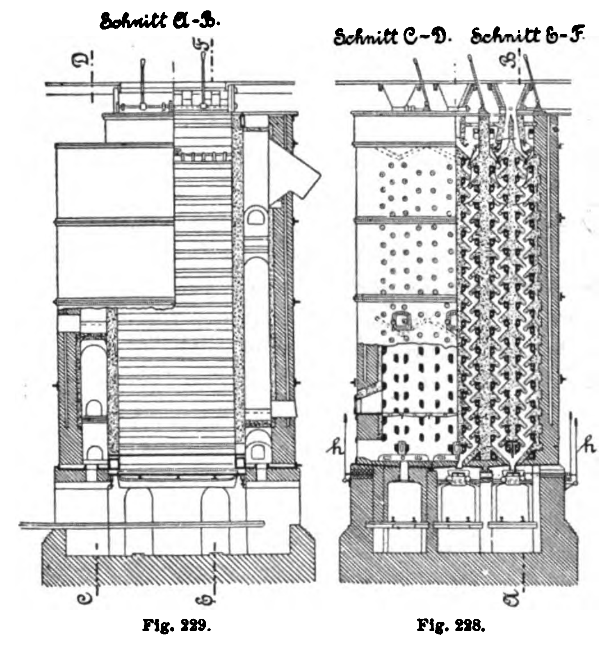


Fig. 229. Fig. 228.

Die Einrichtung der Feuerung und die Leitung der Feuergase sind die nämlichen wie bei den Granzita-Oefen. Der ganze Ofen ist durch Eisenplatten gepanzert. Die Zwischenräume zwischen den Platten der äusseren Schächte sind 0,1270 m weit, die des inneren Schachtes 0,0762 m weit. Man glaubte in den äusseren Schächten auch Erze von entsprechend gröberem Korne (granzita) verarbeiten zu können, indess war die Hitze, welche für die Tierras vollständig genügte, hierfür nicht ausreichend, so dass der Ofen gegenwärtig nur Tierras verarbeitet.

Die einzelnen Schächte sind 9,44 m hoch, 0,5842 m breit und 2,74 m lang. Der Rost liegt 1,5 m über den Ablassöffnungen für die Destillationsrückstände. Die Ablassöffnungen sind in Gusseisenplatten angebracht. Sie sind 0,0762 m bzw. 0,1270 m weit und erstrecken sich über die ganze

Digitized by Google

Länge des Ofens. Für je 2 Schächte ist eine gemeinsame Oeffnung vorhanden. Unter denselben befinden sich die aus Gusseisen hergestellten verschiebbaren Rüttelplatten. Dieselben ruhen auf Rädern, welche ihrerseits auf Schienen laufen. Befinden sich die Rüttelplatten gerade unter den Ablassöffnungen, so tragen sie die Destillationsrückstände, welche sich bis zur Erreichung ihres natürlichen Böschungswinkels auf dieselben auflegen. Sobald die Rüttelplatten aber mit Hülfe von Hebeln hin- und hergeschoben werden, rutschen die Rückstände in untergeschobene Wagen. Das Entleeren der Rückstände geschieht in Zeiträumen von je 10 bis 15 Minuten. Alle 2 Stunden ist 1 t Rückstände aus je zwei Schächten entfernt. Es wird dann eine gleiche Menge frischen Erzes aufgegeben. Die Gesammtmenge an Erz, welche sämmtliche Schächte des Ofens zusammen in 24 Stunden verarbeiten (6 Schächte), beträgt 36 t. Das Erz bleibt 34 Stunden im Ofen. In 24 Stunden werden $2^1/_2$ cord Holz verbraucht. Die Belegschaft des Ofens beträgt 3 Mann in der Schicht.

Im Jahre 1888 stand dieser Ofen 255 Tage im Betriebe, verarbeitete 9111 t Tierras und lieferte bei einem Ausbringen von 1,29 % 3078 Flaschen Quecksilber.

Die Kosten der Verarbeitung von 1 t Erz betrugen 0,721 Dollar, nämlich 0,374 Dollar für Brennstoff und den gleichen Betrag für Arbeitslöhne.

Der Doppelofen mit je zwei Schächten pro Ofen setzt in 24 Stunden 24 t durch und erfordert 2 Mann Bedienung in der Schicht. Im Anfange des Betriebes betrugen die Kosten der Verarbeitung von 1 t Erz 1,73 Dollar, später nur die Hälfte.

Im Jahre 1888 verarbeitete dieser Ofen in 200 Tagen 4737 t Tierras und lieferte bei einem Ausbringen von 1,36 % 1686 Flaschen Quecksilber. Ueber die Quecksilberverluste sind Angaben nicht gemacht.

Die Condensation des Quecksilbers erfolgt in Kammern aus Mauerwerk, von welchen einige mit waterbacks versehen sind. Ein Theil der heissen Gase und Dämpfe umspült in gemauerten Zügen einen Trockenofen für das feuchte Erzklein, um später wieder in eigentliche Condensationskammern einzutreten. Die Trockenöfen (shelf dry kilns) sind in ähnlicher Weise mit Rutschplatten ausgesetzt wie die Tierras- und Granzita-Oefen. Die nähere Beschreibung derselben findet sich Egleston, Vol. II p 871. Die beschriebenen Granzita- und Tierras-Oefen bewähren sich recht gut. Leider sind genauere Angaben über die mit dem Betriebe derselben verbundenen Quecksilberverluste nicht vorhanden.

Der Livermore-Ofen.

Dieser Ofen ist von C. E. Livermore auf der Redington Mine bei Knoxville in Californien angegeben worden. Derselbe stellt eine Reihe nebeneinanderliegender, um 50° geneigter schmaler Canäle dar, in welchen die Flamme der Feuerung emporsteigt, während das Erz, durch Hindernisse vielfach aufgehalten, auf der Sohle der Canäle herabrutscht und am Ende

Digitized by Google

derselben in eine Kühlkammer gelangt. Das Princip, auf welchem die Einrichtung des Ofens beruht, ist das der älteren Zinkblende-Röstöfen von Hasenclever (siehe Seite 66).

Die Einrichtung des Ofens ist aus der Figur 230 ersichtlich. S ist einer der geneigten Canäle. Dieselben sind um 50° geneigt, besitzen eine von der Natur des Erzes abhängige Länge von 9—10,5 m, eine Breite von 0,17 m und eine Höhe (von der Sohle bis zum Gewölbescheitel) von

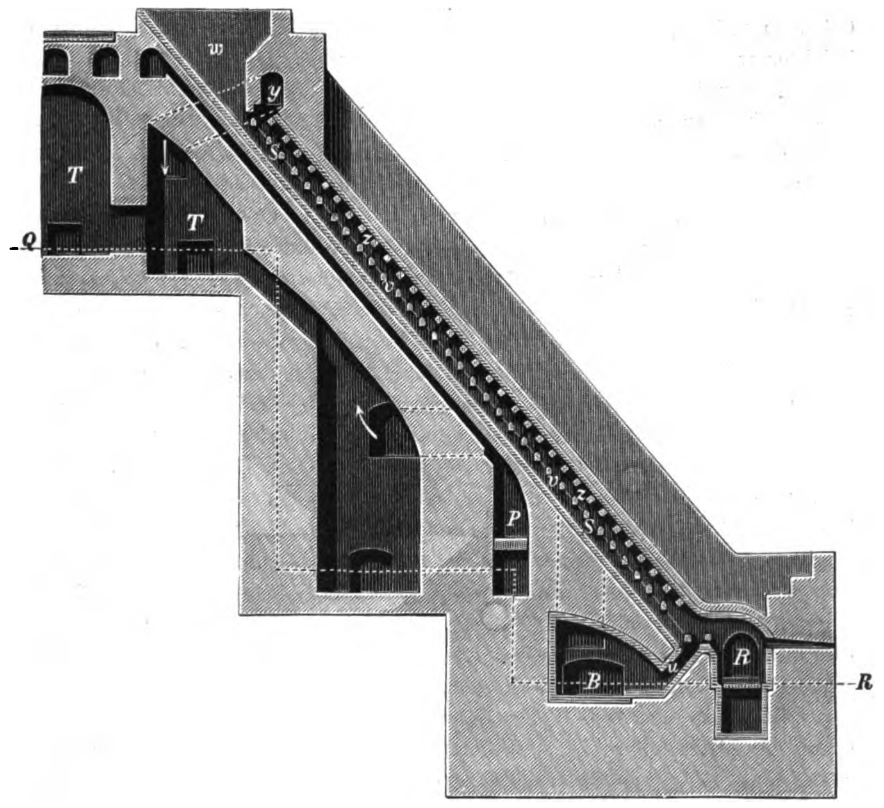


Fig. 230.

0,304 m. Sie liegen zu 11 bis 20 nebeneinander und werden vom Roste R aus, welcher 10—11 Canälen gemeinschaftlich ist, geheizt. In den Canälen befinden sich aus feuerfesten Ziegeln mit dachförmiger Zuspitzung hergestellte Hindernisse v, welche quer durch die Canäle hindurchgehen. Dieselben haben den Zweck, das zu schnelle Herabrutschen der Erze in den Canälen zu verhindern. Die Hindernisse sind 0,139 m über der Sohle der Canäle angebracht und 0,3048 m von einander entfernt. Im Gewölbe des Canals sind aus feuerfesten Ziegeln hergestellte Vorsprünge angebracht. Dieselben ragen 0,101 m tief in den Canal hinein und zwar in der Mitte

zwischen je zwei Hindernissen. Sie haben den Zweck, die Flamme bzw. die Feuergase zu verhindern, an der Decke der Canäle hinzuziehen, und dieselben zu veranlassen, über die Erze zu streichen. Die Rostfeuerungen R sind 0,609 m hoch und 0,66 m breit. Ihre Länge hängt von der Zahl der nebeneinanderliegenden Canäle ab. Bei einer grösseren Zahl von Canälen sind mehrere Feuerungen erforderlich, während bei 10—11 Canälen eine einzige von zwei Seiten beschickte Feuerung genügte. Die Feuerbrücke erhebt sich 0,50 m über den Rost und liegt mit ihrer Oberkante 0,457 m unter dem Scheitel der Decke des Canals. Das Erz wird durch Trichter w aufgegeben. Das untere Ende derselben hat 0,0508×0,0508 qm Fläche. Etwaige Verstopfungen werden durch Einführen von Eisenstangen in den Trichter beseitigt. Die Destillationsrückstände gelangen am unteren Ende des Schachtes durch den Canal u in eine Kühlkammer B. In derselben wird es eine Zeit lang der Abkühlung überlassen und dann in Wagen entleert. Die Kühlkammer steht durch Canäle mit den Condensationsvorrichtungen T in Verbindung, welche die aus den heissen Rückständen entweichenden Dämpfe aufnehmen. P ist eine Hilfsfeuerung zur Heizung der Sohle der Canäle. Dieselbe hat sich indess als zwecklos erwiesen und ist bei den neueren Oefen weggelassen worden. Die Gewölbe der sämmtlichen Canäle sind äusserlich mit Asche bedeckt, um die Hitze in denselben zusammenzuhalten. Zur Beobachtung der Vorgänge im unteren Theil der Schächte sind in jedem derselben Spählöcher angebracht.

Die Dämpfe und Gase entweichen durch den Canal y in die Condensationsvorrichtungen. Dieselben bestehen aus (5) gemauerten Kammern T (von 3,27 m Höhe, 4,57 m Länge und 1,21 m Breite), an welche sich 10 Knox-Osborne'sche Condensatoren, wie sie Seite 305 beschrieben sind und schliesslich 5 Holzkammern (mit geneigtem Boden) von je 2,438 m Länge, 6 m Breite und 1,828 m Höhe an der einen Seite, 1,524 m Höhe an der anderen Seite anschliessen. Schliesslich ziehen die Gase durch eine lange Canalleitung in einen Schornstein.

In einem aus 10—12 Canälen zusammengesetzten Ofen werden pro Canal in 24 Stunden $1^3/_4$ t Erz verarbeitet, in den sämmtlichen Canälen des Ofens $17^1/_2$ bis 21 t. Bei grossen Oefen beträgt das Durchsetz-Quantum pro Canal in 24 Stunden 1 t Erz. Der Brennstoff-Verbrauch in 24 Stunden beträgt bei einem Ofen mit 10 bis 12 Canälen $1^1/_2$ bis 2 cord Holz. Die Belegschaft eines derartigen Ofens beträgt 6 Mann in zwei 12stündigen Schichten.

Auf der Sunderland Mine befindet sich ein Livermore-Ofen mit 12 Canälen, welcher in 24 Stunden 15 bis 16 t Erz durchsetzt. Die Condensationsvorrichtungen daselbst sind Cylinder aus Schmiedeeisen von 0,457 m Durchmesser.

Auf der Redington Mine befindet sich von grösseren Oefen ein solcher mit 16 Canälen und ein solcher mit 20 Canälen. Die Oefen mit 20 Canälen setzen in 24 Stunden 30 t Erz durch.

Digitized by Google

Die Livermore-Oefen haben sich gleichfalls recht gut bewährt. Ueber die Quecksilberverluste in diesen Oefen sind Angaben nicht gemacht. (Nach Egleston, l. c. p. 899 sollen die Quecksilberverluste in Californien auch bei den besten Oefen 15 bis 20 % betragen. In New-Almaden wurde der Verlust auf Grund einiger, aber nur kurze Zeit durchgeführter Versuche auf 7,29 % angegeben. Es sollen nach Egleston in Californien die Kosten der Verminderung der Quecksilberverluste höher sein als der Werth des unter Aufwendung derselben ausgebrachten Quecksilbers.)

Der Idrianer Schüttofen.

Dieser Ofen wurde 1886 von Czermak in Idria eingeführt und von Novak verbessert. Derselbe hat sich in der von Novak abgeänderten Form sehr gut bewährt. Er ist den Fortschaufelungsöfen, in welchen in Idria gleichfalls ein Theil des Grubenkleins abgeröstet wird, bei Weitem überlegen.

Der Ofen ist ein gepanzerter Schachtflammofen, dessen Schacht mit mehreren untereinander befindlichen Reihen von Dächern aus feuerfestem Thon (nur die oberste Reihe besteht aus Gusseisen) ausgesetzt ist, auf welchen das Erz herabrutscht. Er erinnert an den Röstofen von Gerstenhöfer, bei welchem indess die Erzträger nach unten zu dachförmig zulaufen, oben aber eine ebene Fläche besitzen. Die Luft zur vollständigen Verbrennung der Feuergase sowohl wie die Oxydationsluft wird vorgewärmt.

Es sind je 4 Oefen zu einem Massiv verbunden. Die neuesten Oefen besitzen 5 Reihen von je 6 Dächern, von welchen die der 4 unteren Reihen aus feuerfestem Thon hergestellt sind, während die Dächer der obersten Reihe aus Gusseisen bestehen.

Die Einrichtung eines Ofens mit nur 4 Reihen von Dächern ist aus den Figuren 231 u. 232 ersichtlich. u u u (Fig. 231) sind die untereinander liegenden Dächer. Dieselben sind so gesetzt, dass das auf die oberste Dachreihe aufgegebene Erz auf den schrägen Flächen der Dächer allmählich herabrutscht und quecksilberfrei auf der Sohle des Ofens ankommt. Die Feuerung geschieht durch auf den Rosten h und i verbrennenden Brennstoff. h ist die Hauptfeuerung, i ist die Hilfsfeuerung. Die Feuergase beider Feuerungen vereinigen sich in dem Canal S. Die zur Verbrennung der Feuergase sowohl wie zur Oxydation des Schwefelquecksilbers erforderliche Luft wird in den elliptischen gusseisernen Röhren a sowohl als in den seitlichen Luftkammern r vorgewärmt. Aus den Röhren a gelangt die Luft in die Lufkammer M und aus der letzteren durch senkrechte Oeffnungen in der Decke derselben in den Feuercanal S, in welchem die vollständige Verbrennung der Feuergase erfolgt. Ueber dem Feuercanal befindet sich eine zweite Luftkammer w, in welche die Luft sowohl durch die seitliche Kammer r als auch durch Oeffnungen g gelangt. Die in derselben befindliche Luft gelangt durch Oeffnungen in der Sohle der Kammer gleichfalls in den Feuercanal. Aus dem Feuercanal treten die Feuergase

Digitized by Google

mit überschüssiger Luft durch die Oeffnungen y y in den Ofen. Unter diesen Oeffnungen befindet sich noch eine Reihe kleinerer (in den Figuren nicht sichtbarer) Oeffnungen, durch welche die Feuergase unter die unterste Reihe der Dächer gelangen. Die Feuergase und die Luft ziehen in dem Ofen zwischen den einzelnen Dächern aufwärts und treten schliesslich

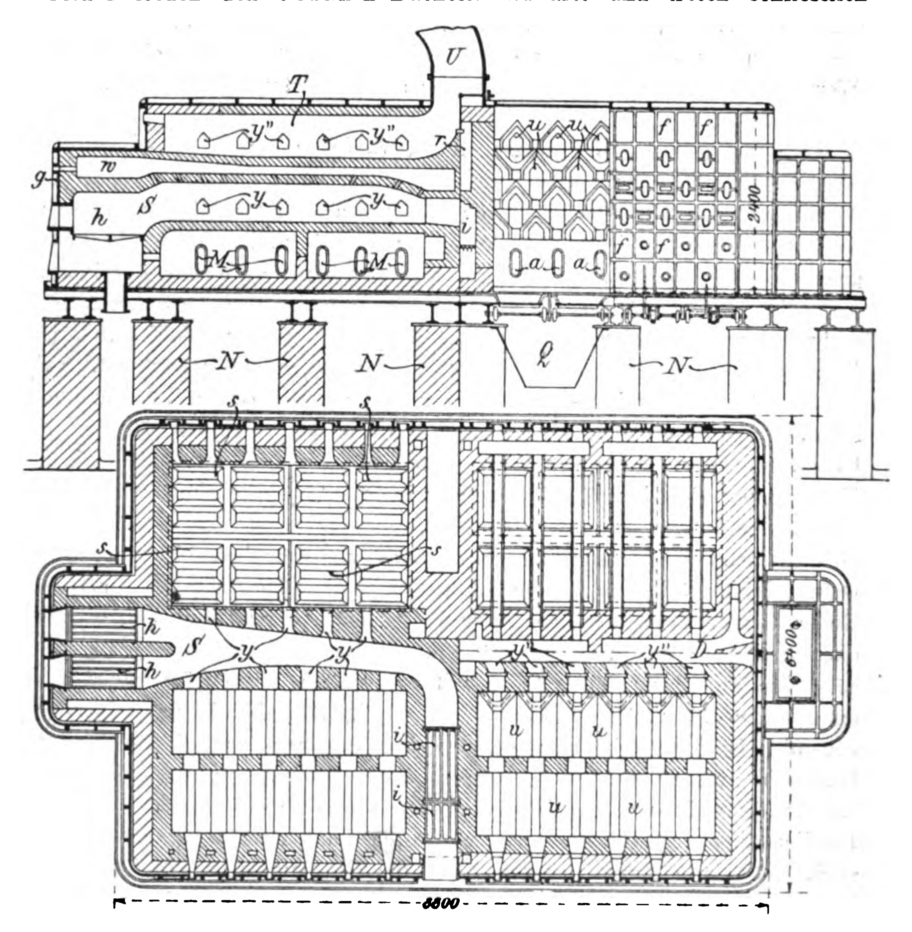


Fig. 231 und 232.

seitwärts durch die Oeffnungen y'', welche den Hohlräumen unter der obersten Reihe von Dächern entsprechen, in den Gassammelcanal T, welcher dieselben mit den im Ofen entbundenen Dämpfen und Gasen durch das Rohr U nach den Condensationsvorrichtungen führt. Das in dem Ofen niederfallende Erzpulver fällt schliesslich durch die auf der Ofensohle angebrachten Schlitze s s s aus dem Ofen in die Blechtrichter Q und aus letzteren in die Zwischenräume zwischen den Pfeilern N.

Der ganze Ofen steht auf einer genieteten quecksilbersicheren Blech-

Digitized by Google

tasse. Dieselbe wird durch in Cement aufgeführte, mit gusseisernen Platten abgedeckte Pfeiler getragen. Die letzteren sind in den sorgfältig cementirten Boden eingelassen, in welchem gusseiserne Sammelgefässe (Capellen) angebracht sind, um ein Durchgehen von Quecksilber sofort wahrnehmen zu können. Das Ausziehen der Rückstände bzw. das Einführen frischen Erzes erfolgt in Zeiträumen von je zwei Stunden.

Die Vorlagen sind durch Wasser berieselte senkrechte Schenkelröhren von elliptischem Horizontalquerschnitt aus Steinzeug mit an dieselben angeschlossenen Flugstaubkammern. Die Wandstärke der Steinzeugröhren beträgt 20 mm. Die einzelnen Theile der Schenkelröhren werden durch Cement miteinander verbunden. Das ganze Röhrensystem ist in einem Holzgestelle befestigt. Die untersten Enden der Schenkel tauchen 5 cm tief in mit Wasser gefüllte, aus Eisen hergestellte und innerlich mit einer Cementlage überzogene Stuppkästen, in welchen das condensirte Quecksilber und die Stupp angesammelt werden.

Für einen Ofen mit 4 Schächten sind 9 Röhrenreihen mit je acht Stück stehender Röhren vorhanden. Die Röhrenreihen münden in Flugstaubkammern, welche aus 50 mm starken Brettern erbaut sind. Um die Kammern gasdicht zu machen, sind die Bretter genutet und an den Nuten mit einem aus ungelöschtem Kalk und Leinöl hergestellten Kitt gedichtet. Die Flugstaubkammern sind auf gemauerte Pfeiler gestellt. Ihr Boden ist mit einer 60 bis 80 mm starken Schicht aus Portland-Cement überzogen. Der Raum unter den Kammern ist als Sumpf für die abfliessenden condensirten Wasser und für die Waschwasser eingerichtet. Die Sohle um die Condensatoren herum ist betonirt und besitzt im Beton ausgesparte Rinnen zum Ableiten der Condensations- und Waschwasser in die Sümpfe. Die letzteren sind gleichfalls aus Beton hergestellt.

Die Einrichtung der Condensatoren für einen aus 4 Einzelöfen bestehenden Ofen, die Verbindung derselben mit dem Ofen und den Flugstaubkammern sowie die Einrichtung der letzteren selbst ist aus den Figuren 233 u. 234 ersichtlich.

Die Gase und Dämpfe der 4 Einzelöfen V sammeln sich in dem gemeinschaftlichen Hauptabzugsrohr a und werden durch dasselbe in 3 Vertheilungsrohre b geführt, aus welchen sie in die Condensatoren c gelangen. Unter den letzteren befinden sich die Stuppkästen f, in deren Wasserfüllung die Enden g der Schenkelrohre eintauchen. Aus den Stuppkästen fliesst das Quecksilber in die gusseisernen Kessel h. Aus den Condensatoren gelangen die Gase und Dämpfe durch die Röhren d in die hölzernen, mit Scheidewänden versehenen Flugstaubkammern e und aus den letzteren in die sog. Centralkammern. Unter den Flugstaubkammern befinden sich gemauerte Sümpfe S, in welche durch die Rinnen r die Condensations- und Waschwasser abfliessen. P sind die gemauerten Pfeiler, welche die Flugstaubkammern tragen. Fig. 233 zeigt die Verbindung von 2 Ofensystemen mit den Condensatoren und den Flugstaubkammern.

Digitized by Google

Die Kehrung der Condensatoren (d. i. das Auskehren des Quecksilbers aus den Steinzeugröhren in die Stuppkästen) erfolgt bei der Verarbeitung reicherer Erze jeden fünften Tag, bei der Verarbeitung der armen Erzgriese prima und secunda und der armen Erzgröb alle 14 Tage.

Nach den Betriebsergebnissen des Jahres 1892[1]) wurden in dem Schüttofen No. 1 (aus 4 Einzelöfen bestehend) zu Idria in 24 Stunden

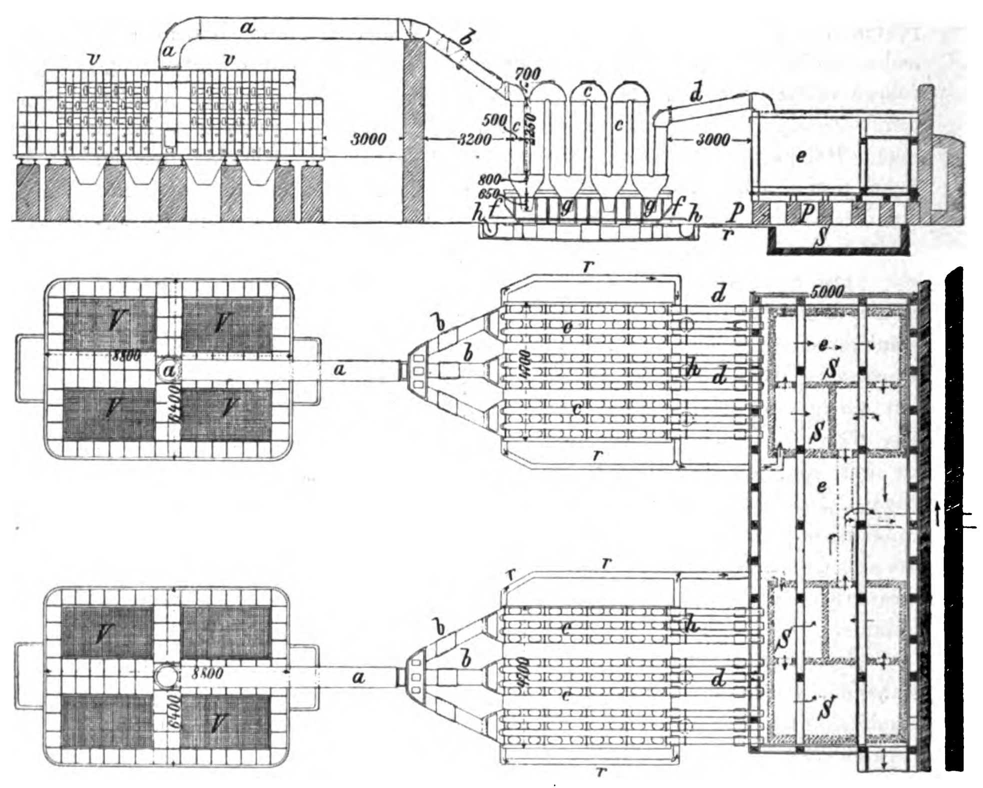


Fig. 233 und 234.

22,4 t armer und reicher Erzgries durchgesetzt bei einem Brennstoffaufwand von 3,61 cbm Holz auf 10 t Erz und einer Lohnausgabe von 8 fl. 86 kr. für 10 t Erz. Der Stuppfall betrug 3,3 %, die Quecksilbererzeugung 204,2 t. In den Schüttöfen No. 2 und 3 wurden pro Ofen (zu 4 Schächten) in 24 Stunden 26,7 t armer Erzgries und gepresste Stupp durchgesetzt bei einem Brennstoffaufwand von 3,02 cbm Holz pro 10 t Erz. Der Lohnaufwand pro 10 t Erz betrug 6 fl. 98 kr. Der Stuppfall belief sich auf 1,3, die Quecksilbererzeugung auf 117,7 t.

---

[1]) Mitter l. c.

Digitized by Google

Der Quecksilberverlust in diesen Oefen beträgt 6,5 %.

In diesen bewährten Oefen verarbeitet man grundsätzlich alles Erzklein, soweit es nicht wegen zu starker Flugstaubbildung in Fortschaufelungsöfen zu Gute gemacht werden muss.

Die Gewinnung des Quecksilbers in Heerdflammöfen.

Die Heerdflammöfen stehen den Schachtflammöfen in jeder Hinsicht nach. Sie werden angewendet bei Erzklein, welches bei der Verarbeitung in Schachtflammöfen grosse Mengen von Flugstaub bildet, bei gröberen, in Schachtöfen leicht zerfallenden und gleichfalls viel Flugstaub bildenden Erzen sowie bei leicht zusammensinternden Erzen.

Die ersten Flammöfen wurden 1842 durch Alberti in Idria eingeführt und haben daselbst lange Zeit in Anwendung gestanden. Der letzte Alberti-Ofen ist daselbst im Jahre 1887 abgetragen worden. Im Jahre 1871 wurden zu Idria die ersten gepanzerten Flammöfen mit Sohlenheizung durch Exeli gebaut, denen sich im Jahre 1879 die Czermak'schen Fortschaufelungsöfen anschlossen. Die letzteren wurden im Jahre 1888 durch Spirek umgebaut und erhielten damit ihre gegenwärtige Gestalt.

Ist man durch die Natur der Erze genöthigt, Heerdflammöfen anzuwenden, so wird man grundsätzlich gepanzerte Fortschaufelungsöfen einrichten.

Es sollen nun nachstehend der Alberti-Ofen, der Exeli'sche gepanzerte Fortschaufelungsofen und der gegenwärtig in Idria in Anwendung stehende Fortschaufelungsofen des Näheren betrachtet werden. In Spanien und Amerika stehen Heerdflammöfen nicht in Anwendung.

Der Alberti-Ofen.

Die Einrichtung dieses Ofens ist aus den Figuren 235, 236 u. 237 ersichtlich, welche zwei nebeneinander liegende Oefen darstellen. a ist der Rost, f der 4,1 m lange und 2,2 m breite Heerd, p die Arbeitsöffnung, c ein Raum, in welchen die Destillationsrückstände entleert werden, d der mit einem Schieber versehene Aufgabetrichter. Die Gase und Dämpfe gelangen zuerst in die gemauerten Vorkammern g, treten dann durch die 0,95 m weiten Eisenrohre h in die gemauerten Kammern i, aus welchen sie sich nacheinander durch die Kammern k, l und m bewegen, um aus den letzteren durch die Eisenrohre n in die Kammern o und schliesslich in die Esse zu ziehen. In der letzteren sind Abtheilungen p, q und r angebracht, welche die Gase vor ihrem Austritt in das Freie zu durchlaufen haben. Der Austritt erfolgt durch die Oeffnungen s. Die Eisenrohre werden durch Wasser berieselt. t sind Reinigungsöffnungen. Das Quecksilber sammelt sich in Capellen an, welche im Mauerwerke der Kammern angebracht sind. Die Stupp setzt sich in den Eisenrohren und Kammern an und wird zeitweise aus denselben entfernt.

Digitized by Google

In diesen Ofen wurde Erzklein mit 1 % Quecksilber sowie Stupp verarbeitet. Der Ofen erhielt Einsätze von je 1,1 t, wovon stets 3 in demselben vorhanden waren. Dieselben wurden in Zeiträumen von je 4 Stunden fortgeschaufelt bzw. ausgezogen. In 24 Stunden wurden 6,6 t Erz bei einem Brennstoffaufwand von 3 cbm Holz oder von 0,6 bis 0,7 t Braunkohle verarbeitet.

Der Quecksilberverlust stellte sich auf 14,80 % bei Grobgriesen mit 0,40 bis 0,60 % Quecksilber.

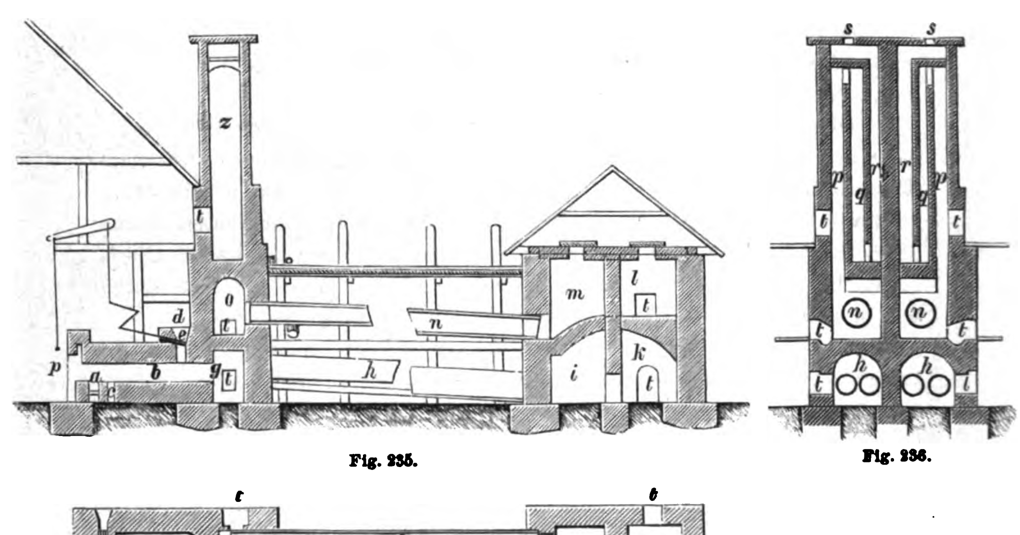


Fig. 235. Fig. 236.

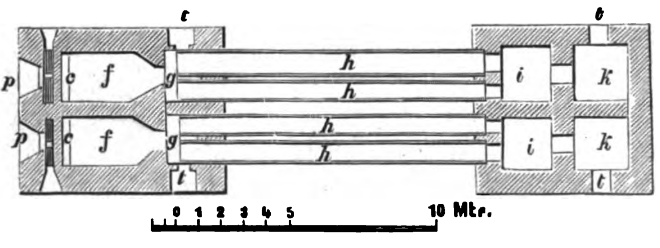


Fig. 237.

Diese Oefen, deren 12 in Idria vorhanden waren, sind, wie erwähnt, durch gepanzerte Fortschufelungsöfen ersetzt worden.

Der gepanzerte Fortschaufelungsofen.

Der erste gepanzerte Fortschaufelungsofen wurde 1871 von Exeli gebaut und diente bis zum Jahre 1887 zur Verarbeitung der reichen Stupprückstände und Erze. Die Einrichtung dieses mit Sohlenheizung eingerichteten Ofens ist aus den Figuren 238 u. 239 ersichtlich. g ist die Rostfeuerung. Die Flamme zieht zuerst durch die Züge a unter der Sohle des Heerdes hin und gelangt dann durch den Fuchs o auf den 6 m langen und 2,2 m breiten Heerd b. Nachdem sie denselben bestrichen hat, treten die Feuergase mit den übrigen Gasen und Dämpfen in den gusseisernen,

Digitized by Google

durch fliessendes Wasser gekühlten Kasten h mit cementirter stark geneigter Sohle. Das in demselben in grosser Menge condensirte Quecksilber sammelt sich in der Capelle k an. Die Gase und nicht condensirten Dämpfe treten in drei nebeneinanderliegende Stränge von 47 cm weiten gusseisernen Schenkelröhren mit darunter angebrachten sog. Stuppkästen S zur Ansammlung von Stupp und Quecksilber und dann in zwei gemauerte Condensationskammern. Aus den letzteren gelangen sie in ein für alle Oefen gemeinschaftliches Canalsystem und dann in die Esse. d und n sind Arbeitsöffnungen; c ist der Aufgebetrichter. Die Destillationsrückstände werden durch den Fuchs o in den Raum z gestürzt und bei e abgelassen.

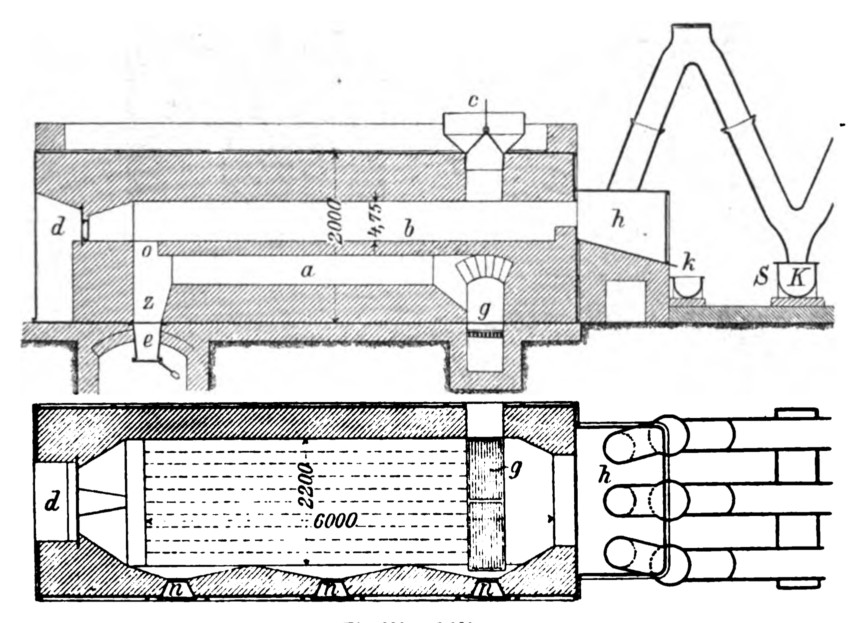


Fig. 238 und 239.

Dieser Ofen, welcher sog. reiche Zeuge (Erze mit 3 bis 10 % Quecksilber) und Stupp- und Pressrückstände verarbeitete, setzte in 24 Stunden $2^1/_2$ bis 5 t Erz je nach dem Quecksilbergehalte desselben bei einem Brennstoffaufwand von 3 cbm Holz durch. Der Quecksilberverlust stellte sich auf 10 bis 12 %. Derselbe ist 1888 durch den Czermak'schen, von Spirek abgeänderten gepanzerten Fortschaufelungsofen ersetzt worden. Der letztere ist der gegenwärtig angewendete Ofen. Seine Einrichtung erhellt aus den Figuren 240, 241, 242 u. 243. Zwei Oefen befinden sich in einem Massiv. Fig. 240 stellt einen Längsschnitt, Fig. 242 den Grundriss, Fig. 241 den Querschnitt nach der Linie A B und Fig. 243 den Querschnitt nach der Linie C D dar.

Der Ofen steht auf einer genieteten, quecksilbersicheren Blechtasse.

Digitized by Google

a ist die Rostfeuerung. Die Flamme zieht in Zügen b unter der Sohle des Ofens hin, um dann den 5,4 m langen und 2,3 m breiten Heerd c zu bestreichen. Die Sohle des Heerdes besteht aus 30 bis 40 mm starken Thonplatten. Die Gase und Dämpfe ziehen durch 3 Oeffnungen in die Condensationsvorrichtungen, d. i. in Röhrenstränge aus glasirtem Steinzeug und dann in hölzerne Kammern. t ist der Aufgebetrichter. Die Destillationsrückstände werden bei z abgelassen.

Die Condensatoren (U-förmige Röhren aus glasirtem Steinzeug) sind die nämlichen wie bei den Schüttöfen und den Schachtöfen, nur sind 4 Röhrenreihen zu je 6 Stück stehender Röhren vorhanden, während bei den

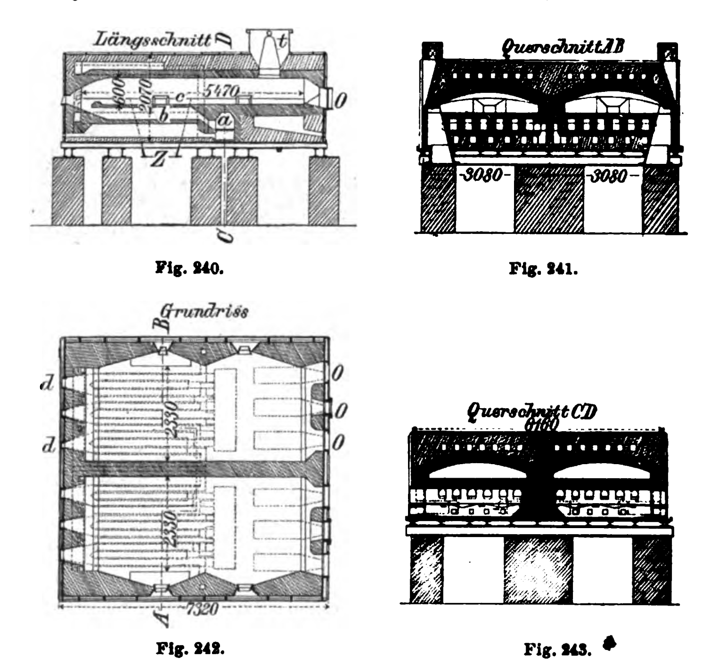


Fig. 240. Fig. 241.

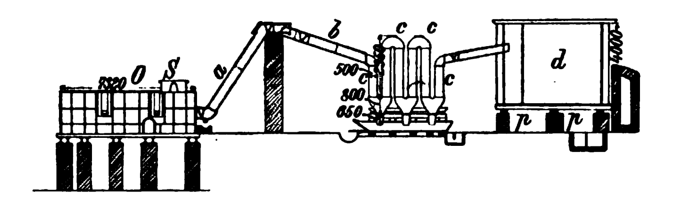
Fig. 242. Fig. 243.

Schüttöfen in Folge der grösseren Gasmengen 8 bis 9 Röhrenreihen mit je 8 Stück stehender Röhren vorhanden sind.

Die Einrichtung der Condensatoren, und die Verbindung derselben mit dem Ofen und der Flugstaubkammer ist aus den Figuren 244 u. 245 ersichtlich. In Figur 245 ist die Verbindung von 6 Oefen, von welchen je 2 zu einem Massive vereinigt sind, mit den Condensatoren bzw. den Flugstaubkammern dargelegt.

O O sind die Oefen; a sind die Hauptgasabzugsrohre, welche die Gase und Dämpfe aus dem Ofen in die Vertheilungsrohre b leiten. c c sind die stehenden Condensationsrohre, d d die Flugstaubkammern. Die letzteren sind aus 50 mm starken Brettern hergestellt und ruhen auf Steinpfeilern p. Der Boden der Kammern ist mit einer 60 bis 80 mm starken

Schicht von Portland-Beton belegt. Die Sohle unter den Condensatoren ist betonirt und besitzt im Beton ausgesparte Rinnen zum Ableiten der



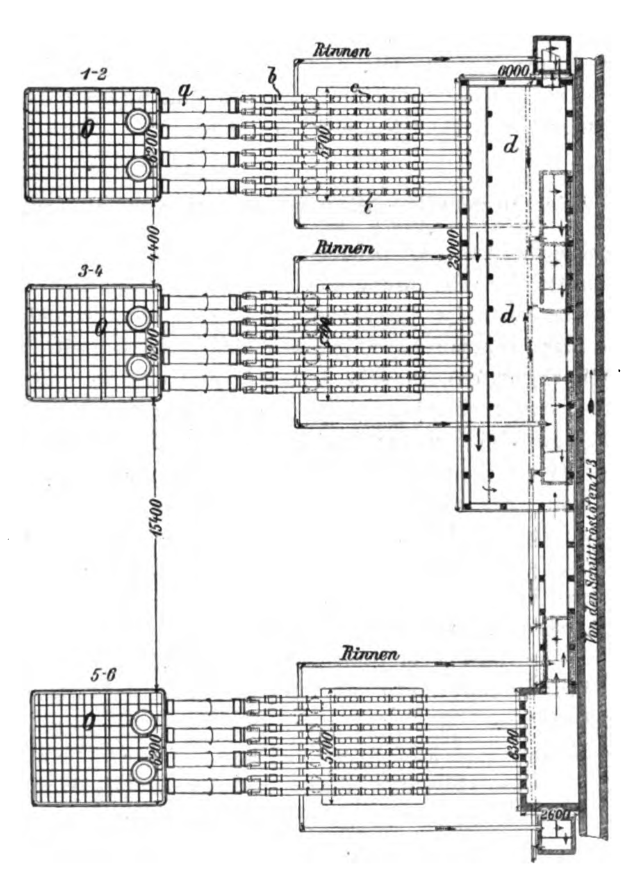


Fig. 244 und 245.

condensirten sowie der Waschwässer in Sümpfe. Die letzteren sind gleichfalls aus Beton hergestellt und werden jährlich 2mal ausgeschlagen.

Die Reinigung der Condensatoren erfolgt in Zwischenräumen von je 14 Tagen.

Die Fortschaufelungsöfen dienen zur Verarbeitung des feinen stark

Digitized by Google

staubenden Erzkleins sowie von groben, im Schachtofen zerfallenden Erzen, welche Erzarten sich weder in Schachtflammöfen noch in Schachtöfen verarbeiten lassen. Das Ausziehen der Rückstände bzw. das Aufgeben von neuem Erz geschieht in Zwischenräumen von je $2^1/_2$ Stunden.

In einem Ofen werden in 24 Stunden 6,6 t armer Erzgries und Stupp durchgesetzt. Der Brennstoffverbrauch für 10 t Erze beträgt 4,20 cbm Holz. In der 8stündigen Schicht ist der Doppelofen mit 3 Mann belegt, nämlich 1 Heizer und je 1 Mann für das Zulaufen der Erze und Ablaufen der Abbrände.

Die Löhne belaufen sich auf 10 bis 11 fl. für die gleiche Erzmenge. Der Stuppfall beträgt 1,9 %. Der Quecksilberverlust beträgt 8 bis 9 %. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die Fortschaufelungsöfen bei Weitem theurer arbeiten als die Schüttöfen. Ihre Anwendung lässt sich indess aus den oben angeführten Gründen nicht umgehen.

Die Quecksilbergewinnung in Schachtöfen.

Die Schachtöfen, also diejenigen Oefen, in welchen Erze und Brennstoffe in unmittelbarer Berührung sind, arbeiten continuirlich und gewähren bei Anwendung verkohlter Brennstoffe gegenüber den Flammöfen den Vortheil, dass der Stuppfall (in Folge des Nichtvorhandenseins von Russ in den Verbrennungsgasen) ein sehr geringer, und dass in Folge dessen das directe Ausbringen an Quecksilber ein vergleichsweise hohes ist. Sie finden daher grundsätzlich für die Verarbeitung von Stückerzen in solchen Fällen Anwendung, in welchen verkohlte Brennstoffe (Holzkohle) billig zu beschaffen sind. Sie eignen sich sowohl für Stückerze als auch für zusammengebackenes Erzklein. Sie stehen mit gutem Erfolge zu Idria in Anwendung. Es sind daselbst auch die Schachtflammöfen von Exeli und Langer durch Vermauerung der Feuerungen in eigentliche Schachtöfen umgeändert worden. Ausserdem befinden sich Schachtöfen zu Ripa, Castellazara und zu Valalta in Italien, sowie zu St. Annathal bei Neumarktl in Krain. In Almaden haben sie nur versuchsweise (Pellet-Ofen) in Anwendung gestanden.

Der älteste Schachtofen ist der sog. Hähner-Ofen, welcher im Jahre 1849 in Idria eingeführt wurde und daselbst bis 1852 im Betriebe stand. Die Einrichtung des Idrianer Hähner-Ofens ist aus den Figuren 246, 247 u. 248 ersichtlich.

k ist der Schacht. Derselbe besitzt 11 m Höhe und 1,2 m Durchmesser. m ist ein geneigter beweglicher Rost, auf welchem die Erzsäule ruht. Behufs Entfernung der Destillationsrückstände wird ein Theil der Roststäbe entfernt, so dass die ersteren in unter den Rost gestellte Wagen fallen. n ist der Aufgebetrichter. o sind gemauerte Condensationskammern mit ausgetieftem, nach einer Seite hin geneigtem Boden, auf welchem das Quecksilber abfliessen kann. Die Kammern besitzen eine

Digitized by Google

durch Wasser gekühlte Decke aus Gusseisen. Sie sind je 5,65 m hoch, 1,8 m breit und 2,2 m lang. p und q sind Abtheilungen der 1,9 m langen und 1,2 m weiten Esse.

In diesen Ofen wurden abwechselnde Lagen von Erzen und Holzkohlen aufgegeben. In Zeiträumen von je $1^1/_2$ Stunden wurden die Destil-

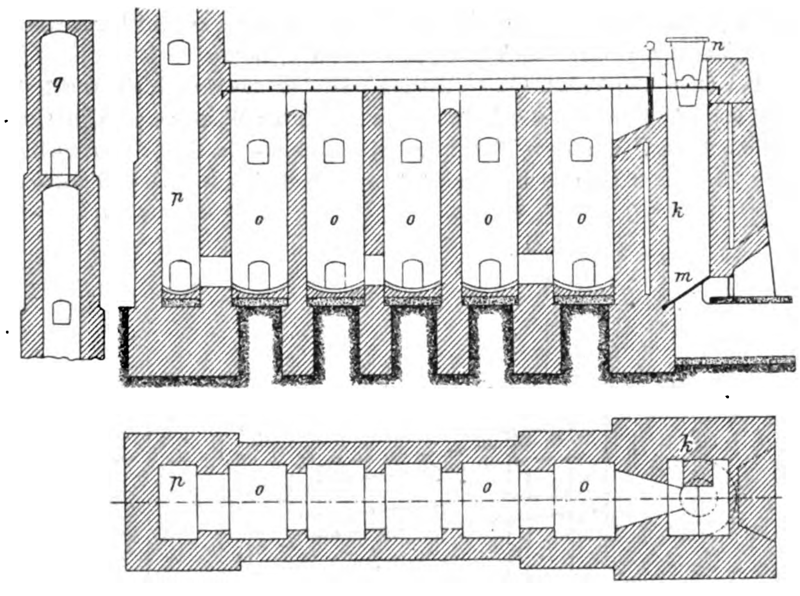


Fig. 246 bis 248.

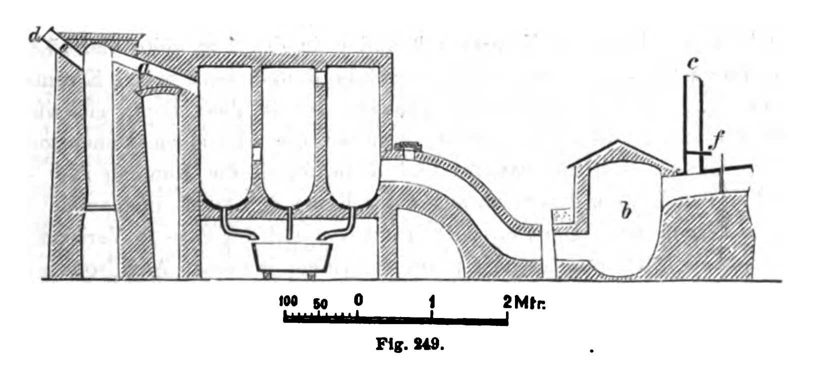


Fig. 249.

lationsrückstände entfernt, worauf eine entsprechende Menge von frischem Erz nachgesetzt wurde. Dieser Ofen wurde durch den weiter unten beschriebenen Valalta-Ofen ersetzt.

Der Ofen zu Castellazara bei Santafiore in Toscana ist aus der Figur 249 ersichtlich. Der Schacht besitzt eine Höhe von 2,2 m über dem Roste. Der Durchmesser beträgt 40 cm. Die Destillationsrückstände

Digitized by Google

werden durch eine seitliche über dem Roste befindliche Oeffnung ausgezogen. Die Gase und Dämpfe ziehen nacheinander in drei Condensationskammern, deren Böden durch gusseiserne Kessel gebildet werden. Das in den letzteren niedergeschlagene Quecksilber wird durch mit Hähnen versehene Rohre in untergeschobene Wagen geleitet. Aus der letzten Condensationskammer ziehen die Gase und Dämpfe noch in die Kammer b und dann in die Esse c. In diesem Ofen wurden Erze verarbeitet, deren Quecksilbergehalt 0,03 bis 0,04 % betrug.

Der Ofen von Valalta[1]) in Venetien, welcher auch zu Idria von 1868 bis 1878 in Anwendung stand, hat hölzerne, durch Wasser gekühlte Condensationsröhren. Die Einrichtung desselben ist aus der Figur 250 ersichtlich. a ist der 6,5 m hohe und 1,2 m weite Schacht. Die Gase und

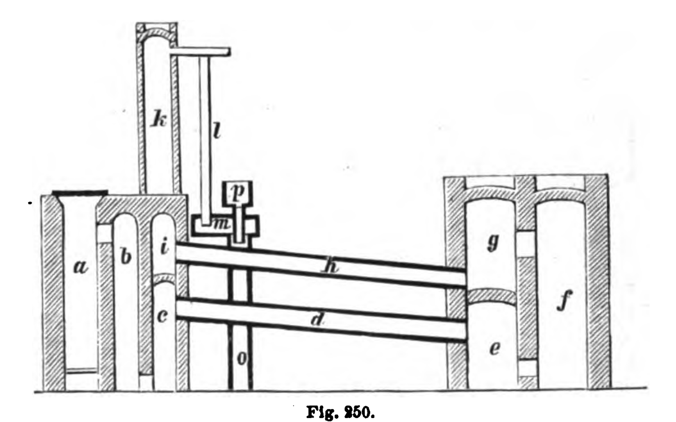


Fig. 250.

Dämpfe treten durch die Kammern b und c in das 1 m weite und 15,4 m lange, durch Wasser berieselte hölzerne Rohr d und dann in die Kammern e, f und g. Aus der Kammer g gelangen sie in das obere, gleichfalls durch Wasser gekühlte Holzrohr h, welches die nämlichen Dimensionen wie das untere Holzrohr besitzt, und dann durch die Kammer i in die Esse k. Die Röhren bestehen aus einer Reihe conischer ineinander gesteckter Einzelrohre. Der Zug wird durch ein mit der Esse in Verbindung stehendes Wassertrommelgebläse p hervorgerufen, in dessen Abfallrohr o die letzten Antheile von Quecksilber niedergeschlagen werden.

In diesem Ofen werden in 24 Stunden 9 t Erz mit 0,45 % Quecksilber bei 20 % Brennstoffverbrauch durchgesetzt. Der Quecksilberverlust wird zu 22,3 % angegeben.

Der Ofen zu St. Annathal bei Neumarktl in Krain[2]) ist aus der Figur 251 ersichtlich. Derselbe hat einen quadratischen Horizontalquerschnitt

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1862 p. 195. B. und H. Ztg. 1864 S. 284; 1868 S. 32. Engin.: and Mining Journal 1872. Vol. XIV. No. 11 und 12.

[2]) Kärnthener Zeitschr. 1877, S. 332.

Digitized by Google

von 1,25 m Breite. Die Höhe beträgt 9,25 m. Die Gase und Dämpfe durchziehen 2 Stränge von gusseisernen Röhren, welche durch einen Kühlkasten k durchgeleitet sind, und gelangen dann durch Holzröhren f in eine Kammer g. Die letztere steht mit einem Wassertrommelgebläse in Verbindung, welches den erforderlichen Zug hervorruft. Der grösste Theil des Quecksilbers sammelt sich in dem Stuppkasten d an. Die Destillationsrückstände werden durch Ziehöffnungen m, deren drei vorhanden sind, entfernt. Das Erz enthält 0,8 % Quecksilber. Dasselbe bleibt 46 Stunden im Ofen, welcher letztere 23 Gichten zu 0,32 cbm Erz und 0,05 cbm Holzkohle fasst. Die Destillationsrückstände werden in Zeiträumen von je 2 Stunden aus dem Ofen entfernt, worauf eine entsprechende Menge frischen Erzes nachgesetzt wird.

Der im Jahre 1888 zu Idria gebaute Ofen, welcher wegen ungünstiger

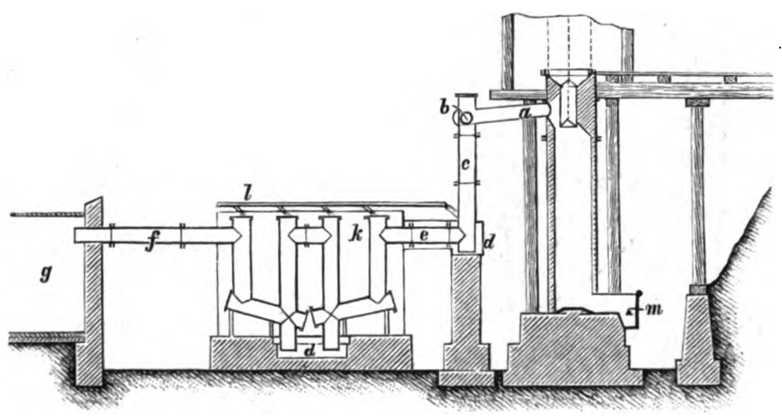


Fig. 251.

Betriebsresultate im Jahre 1892 durch den neuen Novak'schen Schachtofen ersetzt worden ist, erhellt aus den Figuren 252, 253 u. 254. A ist der Ofenschacht. B der Kernschacht, C das Rauhgemäuer, D der das letztere umgebende Eisenmantel; G sind Säulen aus Gusseisen, welche den Schacht tragen; E ist die Aufgebevorrichtung; F F sind die Oeffnungen, durch welche die Destillationsrückstände aus dem Ofen gezogen werden. Die Gase und Dämpfe gelangen durch das Rohr H in den Czermak'schen Condensator, welcher aus den thönernen Schenkelröhren I besteht. Das verflüssigte Quecksilber sammelt sich in dem mit Wasser gefüllten eisernen Gefäss L an. Aus dem Schenkelröhren-Condensator gelangen die Gase und Dämpfe in die gemauerten Kammern K.

Dieser Ofen ist im Jahre 1892 durch den vorzüglich arbeitenden neuen Novak'schen Ofen ersetzt worden. Derselbe besitzt rechteckigen Horizontalquerschnitt und 4 Ziehöffnungen. Das Rauhgemäuer ist 60 cm stark, der Kernschacht 20 cm. Die Einrichtung sowie die Abmessungen desselben ergeben sich aus den Figuren 255 u. 256.

Digitized by Google

Drei dieser Oefen befinden sich in einem Massiv. a sind die Ziehöffnungen; b ist ein mit vielen kleinen Oeffnungen versehenes Abrutschdach.

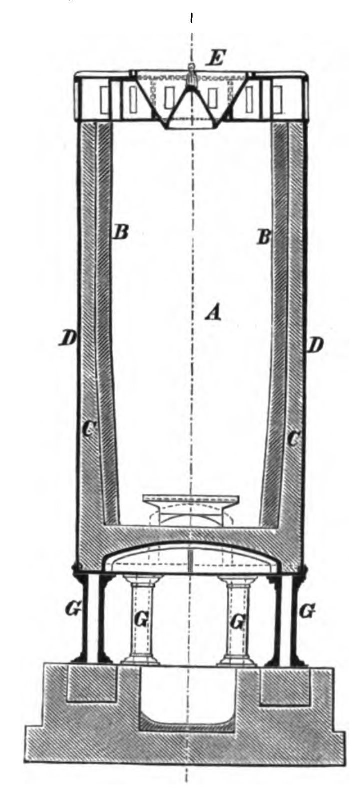



Fig. 252.

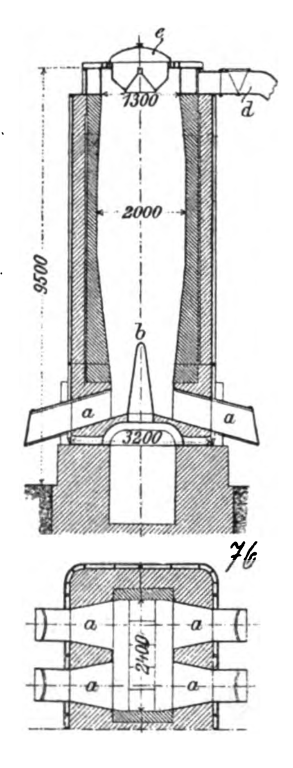


Fig. 255 und 256.

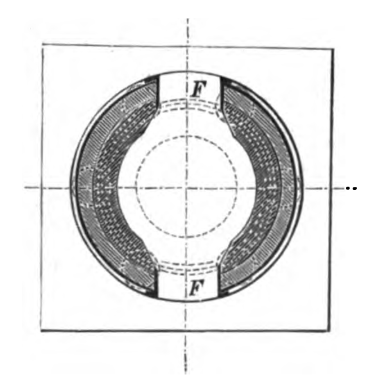


Fig. 254.

In dasselbe zieht von der Sohle des Ofens Luft ein und gelangt in angewärmtem Zustande durch die gedachten Oeffnungen in den Ofen. e ist die Aufgebevorrichtung, d ' das Abzugsrohr für die Gase und Dämpfe.

Dieselben ziehen in Condensatoren aus Steinzeug und dann in Flugstaubkammern. In dem Ofen wird armes Erz bis zu 16 mm Korngrösse herab und gepresste Stupp verarbeitet. In 24 Stunden setzt der Ofen, welcher in Zeiträumen von je 2 Stunden beschickt wird, 12,1 t Erz durch. Auf 10 t Erz werden 1,60 t Holzkohle verbraucht. Die Belegschaft für 2 Schachtöfen in der 8stündigen

Digitized by Google

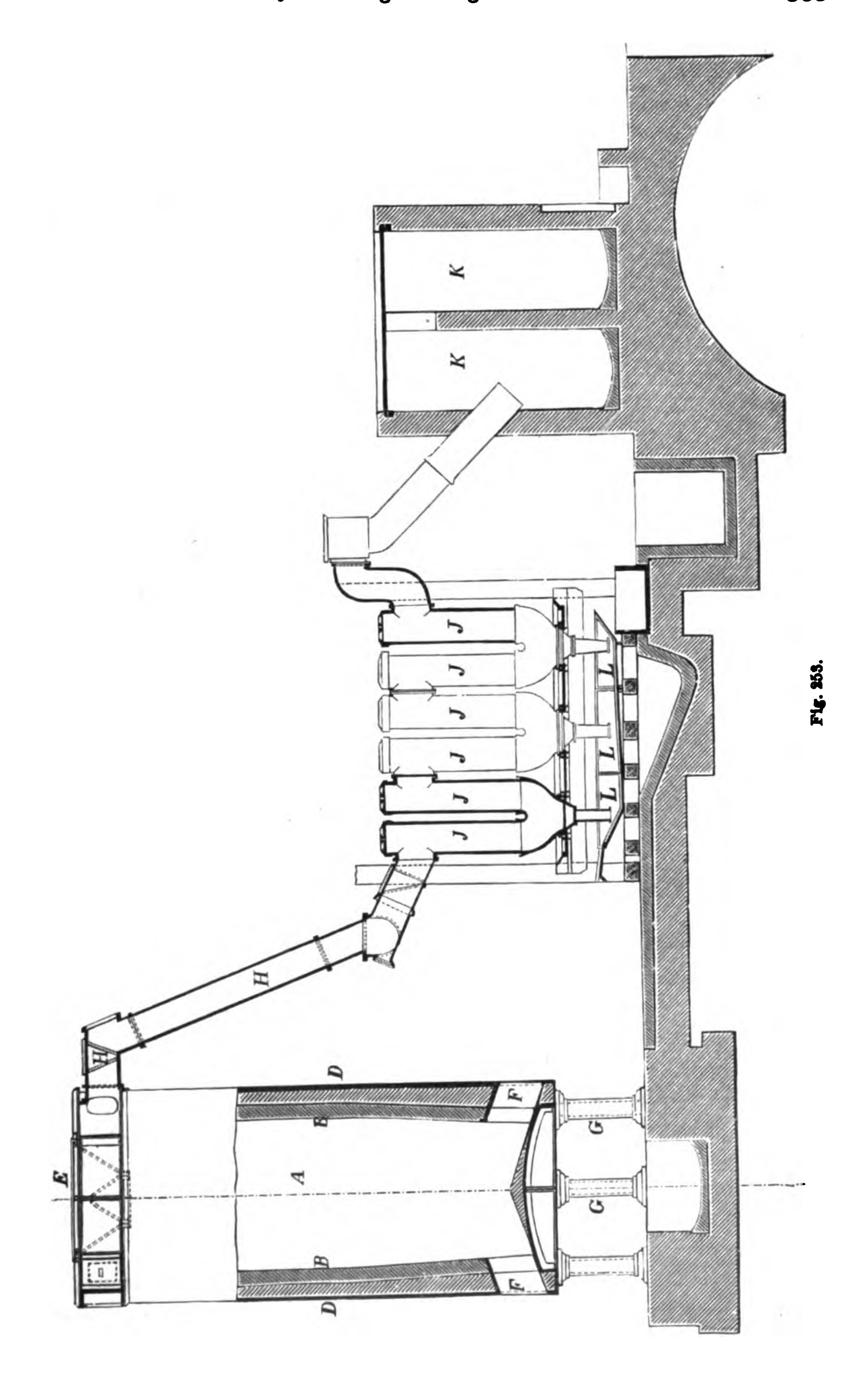


Fig. 253.

Digitized by Google

Schicht beträgt 4,2 Mann. Die Löhne für 10 t betragen 6 fl. 68 kr. Der Stuppfall beträgt 0,5 %. Der Quecksilberverlust 7 bis 8 %.

Die Condensatoren sind, wie bei den Schüttöfen und Fortschaufelungsöfen, U-förmige Röhren aus Steinzeug, welche durch Wasser gekühlt werden. Dieselben besitzen einen oblongen Querschnitt und 20 mm Wandstärke. Sie sind an hölzernen Gestellen befestigt. Die einzelnen Stücke derselben sind durch Cement verbunden. Die unteren (zusammengezogenen) Enden der Schenkel tauchen gegen 5 cm in die mit Wasser gefüllten Stuppkästen ein. Die letzteren bestehen aus Eisen und sind innen mit einem Cementfutter überzogen. Für jeden Ofen sind 4 Röhrenreihen zu je 6 Stück Röhren vorhanden. Die Gase und Dämpfe treten mit einer Temperatur von 200 bis 300° in dieselben ein und verlassen sie mit einer Temperatur von 8 bis 12°. Pro Ofen und Stunde werden 20 bis 30 l Kühlwasser verbraucht. Das condensirte Quecksilber wird bei der Verarbeitung armer Erzgröbe alle 14 Tage aus den Condensatoren in die Stuppkästen gekehrt, bei der Verarbeitung von gepresster Stupp dagegen alle 4 bis 5 Tage.

Die aus den Steinzeugröhren entweichenden Quecksilberdämpfe condensiren sich in Condensationskammern. Dieselben sind aus Holz hergestellt und durch Zwischenwände in mehrere Abtheilungen getheilt. Die Bretterwände sind durch eingelassene Leisten luftdicht verbunden. Die Einrichtung der Condensatoren, die Verbindung derselben mit dem Schachtofen und der Flugstaubkammer sowie die Einrichtung der letzteren selbst sind die gleichen wie bei den Fortschaufelungsöfen (siehe S. 327).

Die Steinzeug-Condensatoren (von dem Oberhütten-Verwalter Mitter eingeführt) haben die eisernen Condensatoren vollständig verdrängt. Die eisernen Condensatoren hielten nur 1 bis 1½ Jahre, während die Steinzeug-Condensatoren beliebig lange aushalten und nur ⅓ der Eisen-Condensatoren kosten. Sie werden in Floridsdorf bei Wien in der Steinzeugröhrenfabrik von Lederer & Nesseny angefertigt.

Die Quecksilbergewinnung in Gefässöfen.

Die Gewinnung des Quecksilbers in Gefässöfen ist wegen der Belästigung der Arbeiter durch die Dämpfe des Quecksilbers nicht zu empfehlen. Auch sind die Quecksilberverluste bei Anwendung dieser Oefen nicht geringer als bei Anwendung der neuen Schacht- und Flammöfen. Der einzige Vortheil ist der, dass die Anlagekosten der Gefässöfen niedriger sind als bei den Schacht- und Flammöfen. Dagegen sind die Betriebskosten wegen des geringen Durchsetzquantums höher als bei den Schacht- und Flammöfen.

Das Material der Gefässe ist Gusseisen. Die Condensationsvorrichtungen werden gleichfalls aus Gusseisen hergestellt.

Die Gefässöfen sind zeitweise in Idria und Californien angewendet worden. Gegenwärtig dürften sie wohl nirgendwo mehr in Anwendung stehen.

Digitized by Google

In Idria hat versuchsweise der Gefässofen von Patera in Anwendung gestanden.

Die Einrichtung desselben ist aus den Figuren 257 u. 258 ersichtlich[1]). A ist die 60 cm breite, 75 cm lange und 225 mm hohe gusseiserne Muffel; c ist die aus Eisenblech hergestellte Vorlage. Auf dem geneigten Boden derselben fliesst das condensirte Quecksilber nach dem Rohr d und gelangt durch das letztere in das darunter befindliche Sammelgefäss. Aus der Vorlage ziehen die Gase und Dämpfe durch eine Röhrenleitung aus Eisen in ein System aus Thonröhren und dann in die Esse. f und h sind durch Thonpfropfen zu verschliessende Reinigungsstutzen. g ist ein Stutzen, in welchen ein Goldblättchen eingehängt wird. Dasselbe darf bei normalem Betriebe keinen Quecksilberbeschlag zeigen. i ist ein Stutzen zum Einführen eines Thermometers. Die für die Oxydation des Schwefels erforderliche Luft wird durch Oeffnungen a eingeführt. Der Einsatz der Muffel wird zu 50 kg Erz angegeben. Das

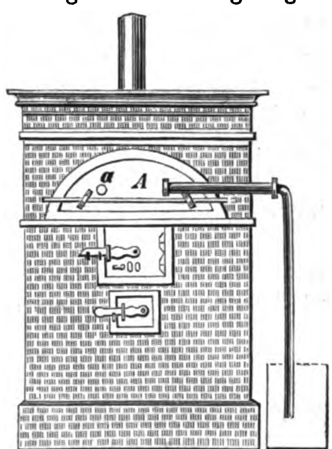


Fig. 257.

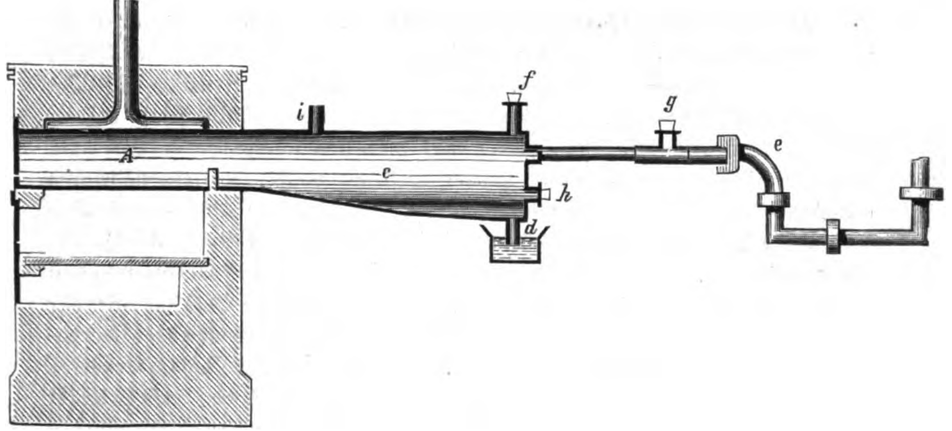


Fig. 258.

Ausbringen soll bei Erzen, welche 1,5 bis 3,6 % Quecksilber enthielten, 90 % betragen haben.

Das Ausbringen in Idria beträgt gegenwärtig bei Anwendung von Schacht und Flammöfen 91,75 %.

In Californien standen auf der Missouri Mine bei Pine Flat und auf

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1874, S. 291. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1874, S. 91 und 419.

Digitized by Google

der Lost ledge Mine Gefässöfen in Anwendung). Die Oefen auf der Missouri Mine hatten theils 2, theils 3 gusseiserne Retorten von je 2,9 m Länge, 32 cm Höhe und 48 cm Weite. Dieselben wurden mit 125 bzw. 175 kg Erz von $^1/_2$ bis 2 % Quecksilbergehalt besetzt. In 24 Stunden wurden in einem Ofen 500 bzw. 1000 kg Erz durchgesetzt. Der Brennstoffverbrauch pro Ofen belief sich durchschnittlich in 24 Stunden auf $3^1/_2$ cord Holz (1 cord = 3,568 cbm). Die Gase und Dämpfe wurden durch 1 Eisenrohr in eiserne, unten offene Kästen, welche ihrerseits in einen eisernen mit Wasser gefüllten Trog tauchten, geführt. In diesen 95 cm langen, 63 cm breiten und 63 cm hohen Kästen condensirte sich das Quecksilber.

Die Oefen und Condensationsvorrichtungen auf der Lost ledge Mine waren ähnlich eingerichtet, nur waren die Retorten, welche zu dreien in einem Ofen lagen, kleiner (nur 1,524 m lang) und fassten nur je 83 kg Erz. Dieselben wurden in Zeiträumen von je 4 Stunden beschickt. In 24 Stunden wurden in einem Ofen gegen 1500 kg Erz verarbeitet.

Die Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers mit Kalk oder Eisen bei Luftabschluss.

Diese Art der Quecksilbergewinnung hat den Vortheil, dass die Quecksilberdämpfe in concentrirtem Zustande erhalten werden und sich daher leicht condensiren lassen. Auch sind die Kosten der Anlage der entsprechenden Oefen und Condensationsvorrichtungen niedriger als bei der Gewinnung des Quecksilbers durch Erhitzen des Zinnobers an der Luft. Dagegen sind die Rückstände reicher an Quecksilber, so dass hierdurch das Ausbringen wieder herabgezogen wird und sich auch bei sorgfältigem Betriebe keineswegs besser stellt, als bei der anderen Methode der Quecksilbergewinnung. Die Betriebskosten sind in Folge der Nothwendigkeit der Verwendung von Zuschlägen und des vorgängigen Zerkleinerns der Erze sowie wegen des hohen Brennstoffaufwandes und des geringen Durchsetzquantums der Retorten sehr hoch. Ebenso sind die Reparaturkosten in Folge des schnellen Schadhaftwerdens der Retorten hoch. Als grösster Nachtheil kommt hierzu noch die Belästigung der Arbeiter durch Quecksilberdämpfe.

Für arme Erze ist das Verfahren überhaupt nicht geeignet. Für reiche Erze stellt es sich keineswegs billiger als bei der Verarbeitung derselben in Schacht- und Flammöfen. Aus hygienischen Gründen ist es aber auch für reiche Erze nicht zu empfehlen. Es sollte desshalb nur dann zur Anwendung kommen, wenn geringe Mengen sehr reicher

---

[1]) Transactions of the American Institute of Min. Engin 1875, Vol. 3, pag. 276.

Digitized by Google

Erze oder Stupp zur Verfügung stehen. Für die Verarbeitung von reichen Erzen in grösserem Maassstabe ist es zu verwerfen.

Die Retorten, in welchen die Zersetzung des Zinnobers geschieht, hatten zuerst birnförmige oder glockenförmige Gestalt und bestanden aus Thon oder aus Gusseisen. Später wandte man nur Gusseisen an und gab ihnen die Gestalt der Retorten für die Herstellung von Leuchtgas. Die Vorlagen, welche früher auf einigen Werken aus Thon hergestellt wurden bestehen gegenwärtig gleichfalls aus Gusseisen.

Als Zuschlag zur Zersetzung des Zinnobers wendet man grundsätzlich gebrannten Kalk an. Eisen oder Eisenhammerschlag sind nur ausnahmsweise als Zersetzungsmittel benutzt worden.

Der Kalk, dessen Einwirkung auf den Zinnober bei Rothglut stattfindet, zersetzt denselben nach der Gleichung:

$$4\,HgS + 4\,CaO = 3\,CaS + CaSO_4 + 4\,Hg,$$

während Eisen nach der Gleichung $HgS + Fe = Hg + FeS$ wirkt.

Das Verfahren hat in Californien, in Idria, in der Rheinpfalz und in Böhmen in Anwendung gestanden und wird gegenwärtig noch zu Littai in Krain und am Monte amiata in Toscana benutzt. In Californien[1]) ist es wegen der mit demselben verbundenen Nachtheile im Jahre 1850 aufgegeben worden und hat von da ab bis zum Jahre 1860 nur noch zu Versuchen Anwendung gefunden. In Idria hat es für Stupp und reiche Erze bis zum Jahre 1882 in Anwendung gestanden. In der Rheinpfalz (Moschellandsberg) und in Böhmen (Horzowitz) ist es wegen Erschöpfung der dortigen Lagerstätten aufgegeben worden.

Auf der American Mine bei Pine Flat in Californien[2]) wurden Erze mit 2 % Quecksilber in gusseisernen Retorten von der Gestalt der Leuchtgasretorten von je 2,83 m Länge, 628 mm Breite und 471 mm Länge mit 10 % Kalk bei Einsätzen von 75 kg geglüht. In 12 Stunden wurden 225 kg Beschickung durchgesetzt. Abgesehen von der Belästigung der Arbeiter muss die Verarbeitung so armer Erze in Retorten als fehlerhaft bezeichnet werden.

Zu Landsberg bei Obermoschel in der bayerischen Rheinpfalz standen zuerst eiserne birnenförmige Retorten von 1 m Länge und 45 cm Weite im Bauche in Anwendung, welche zu 40 bis 60 Stück in zwei Reihen übereinander in einen Galeerenofen eingesetzt waren. Die Vorlagen waren thönerne birnenförmige Gefässe von 40 cm Länge und 24 cm Weite im Bauche, welche eine gewisse Menge Wasser enthielten. Der Einsatz bestand aus 20 kg reichen Erzen, 20 kg armen Erzen und aus 8 bis 9 kg gebranntem Kalk. Die Verarbeitung eines solchen Einsatzes dauerte 6 bis 8 Stunden. Zur Gewinnung von 1 Gew.-Th. Quecksilber wurden 80 bis 120 kg Erz, je nach dem Gehalte desselben, und 20 bis 30 Gew.-Th. Stein-

---

[1]) Egleston l. c. p. 112.

[2]) Egleston l. c. p. 811.

Digitized by Google

kohlen verbraucht. 1847 wurden durch Ure Retorten von der Gestalt der Leuchtgasretorten eingeführt. Aus den Retorten wurden die Dämpfe durch eiserne Röhren in zur Hälfte mit Wasser gefüllte Kästen geleitet, in welchen sich das Quecksilber niederschlug. Die Röhren tauchten 5 cm tief in das Wasser ein. Der Erzeinsatz in eine Retorte betrug 250 kg. Die Verarbeitung desselben erforderte 3 Stunden.

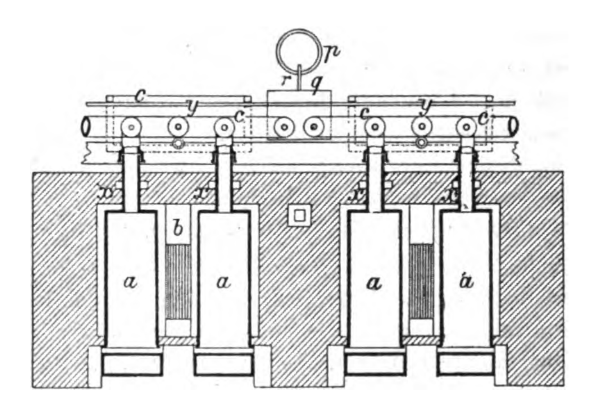


Fig. 259.

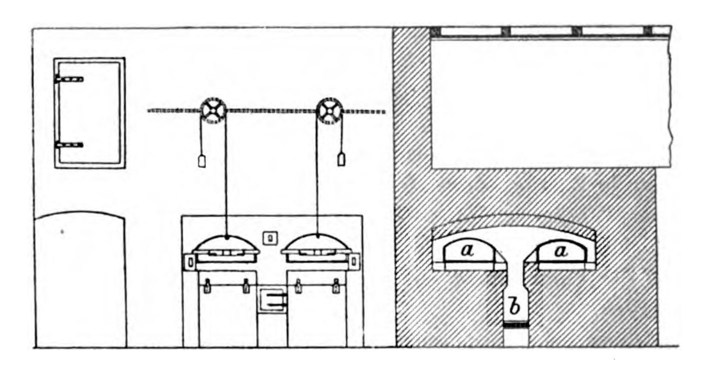


Fig. 260.

In Horzowitz in Böhmen[1]) wurde das Erz mit Eisenhammerschlag beschickt und in Glockenöfen verarbeitet. Der Einsatz betrug 25 kg Erz und 12,5 kg Eisenhammerschlag. Die Verarbeitung desselben dauerte 36 Stunden.

Zu Idria in Krain wurde zur Verarbeitung von fein gepochten Erzen und von Stupp im Jahre 1869 ein Gefässofen von Exeli eingeführt und bis zum Jahre 1882 betrieben. Dieser Ofen[2]), dessen Einrichtung aus

[1]) Kerl, Met. 2. 811.
[2]) Idrianer Festschrift. Miller l. c.

Digitized by Google

den Figuren 259, 260, 261 u. 262 erhellt, hat je zwei gusseiserne Retorten a von 2,24 m Länge, 0,69 m Breite und 0,34 m Höhe. Dieselben werden an der Hinterseite durch einen gusseisernen mit Schamott belegten Deckel verschlossen. b ist die Rostfeuerung. Durch horizontale Rohre t von 16 cm Weite treten die Dämpfe in die senkrechten 16 cm weiten und 1,57 m hohen, mit Putzscheiben versehenen Condensationsrohre c, welche in ein geneigtes Sammelrohr d von 24 cm Weite münden. Die Condensationsrohre und das Sammelrohr befinden sich in einem mit Wasser gefüllten, aus Holz angefertigten Kühlkasten. Das condensirte Quecksilber fliesst durch das geneigte Rohr d in das Rohr z und aus dem letzteren

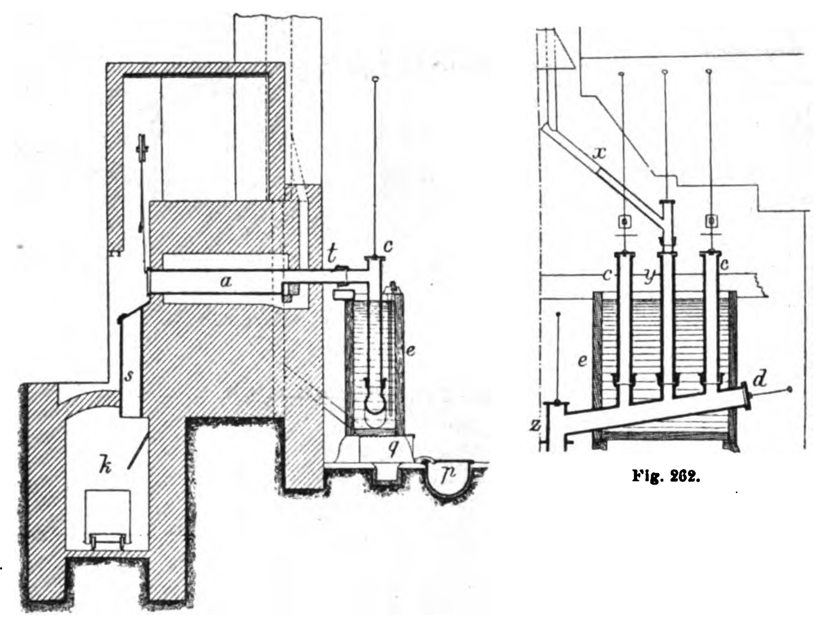


Fig. 261.

Fig. 262.

in einen mit Wasser gefüllten verschlossenen Sammelbehälter q. Aus dem letzteren tritt das Quecksilber durch ein Heberrohr in den Kessel p. Die nicht verdichteten Gase ziehen durch das (mittlere) Rohr y und das geneigte Rohr x in die Flugstaubkammer bzw. in die Esse. s ist ein Sturzcanal, durch welchen die Destillationsrückstände direct aus den Retorten in das Gewölbe k bzw. in die in dasselbe geschobenen Wagen entleert werden.

In diesem Ofen wurde feines Erzklein mit bis 10 % Quecksilber und Stupp verarbeitet. Das Material wurde mit Kalk angemengt (auf 1 Th. in den Erzen enthaltenes Quecksilber 1,5 Th. Aetzkalk) und dann in einer besonderen Presse zu Ziegeln geformt. Die Ziegel wurden getrocknet und dann zu je 108 Stück im Gesammtgewichte von 135 kg in die Retorte

Digitized by Google

eingesetzt. Die Zeit der Verarbeitung dieses Einsatzes betrug je nach dem Quecksilbergehalte der Erze 4 bis 6 Stunden. In 24 Stunden wurden an Brennstoff für jeden Ofen 1,8 cbm gemischtes Holz und 360 kg Braunkohlen verbraucht.

Zu Littai in Krain, wo das Verfahren gegenwärtig noch in Anwendung steht, ist ein dem Idrianer Retortenofen sehr ähnlicher Ofen vorhanden. Die Einrichtung desselben ist aus den Figuren 263, 264, 265

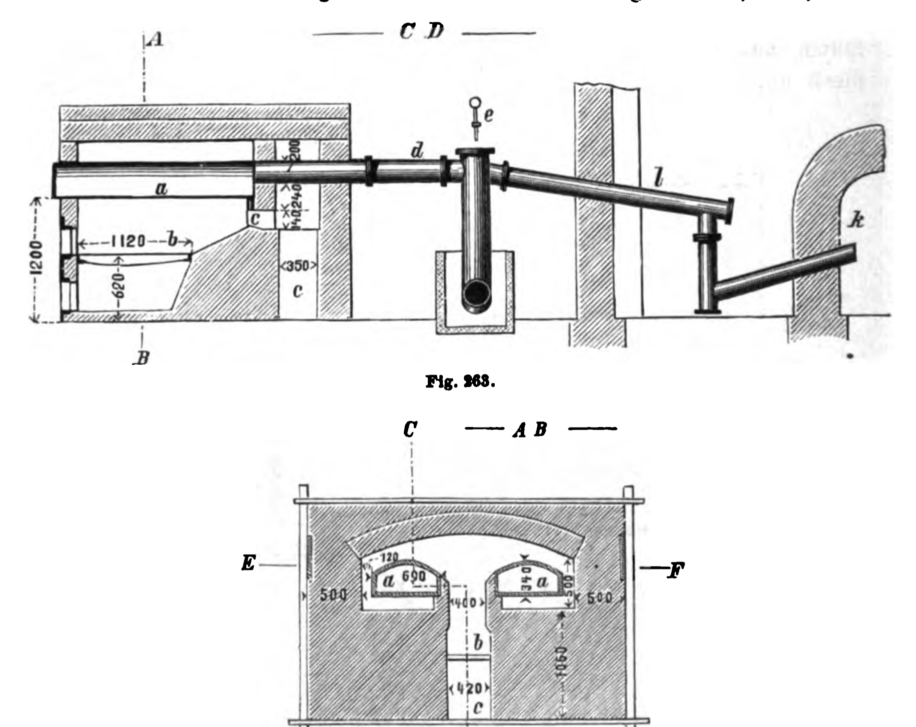


Fig. 263.

Fig. 264.

u. 266 ersichtlich[1]). a sind die gusseisernen Retorten; b ist der Rost; d sind die Rohre zur Abführung der Dämpfe in die Condensationsröhre bzw. in das geneigte Rohr g. f ist der Kühlkasten; i ist das Rohr zur Abführung der nicht condensirten Gase in das Rohr l und weiterhin in die Flugstaubkammer k.

Die Erze enthalten durchschnittlich 3% Quecksilber. Sie werden durch Walzen unter 5 mm Korngrösse gebracht und dann mit 5 bis 6% Aetzkalk gemengt in die Retorten eingetragen. Der Einsatz einer Retorte beträgt 100 kg Beschickung. Die Dauer des Prozesses beträgt 6 Stunden.

[1]) Balling, Metallhüttenkunde S. 502.

Digitized by Google

In 24 Stunden werden 800 kg Erz verarbeitet. Auf 230 G.-Th. Erz werden 170 G.-Th. Brennstoff verbraucht. Der letztere besteht aus $^4/_5$ Feingrieskohle und $^1/_5$ Grobgrieskohle. Der Quecksilberverlust wird zu 5 bis 6% angegeben.

Auf den Hüttenwerken bei **Siele** und **Conacchino** am **Monte amiata in Toscana**[1]) werden Erze, welche durch Aufbereitung auf 25 bis 30% Quecksilber angereichert sind, mit Kalk in Retorten geglüht.

Die Einrichtung der von Jaczinsky angegebenen Oefen ist aus den Figuren 267, 268 u. 269 ersichtlich. a a sind die gusseisernen Retorten.

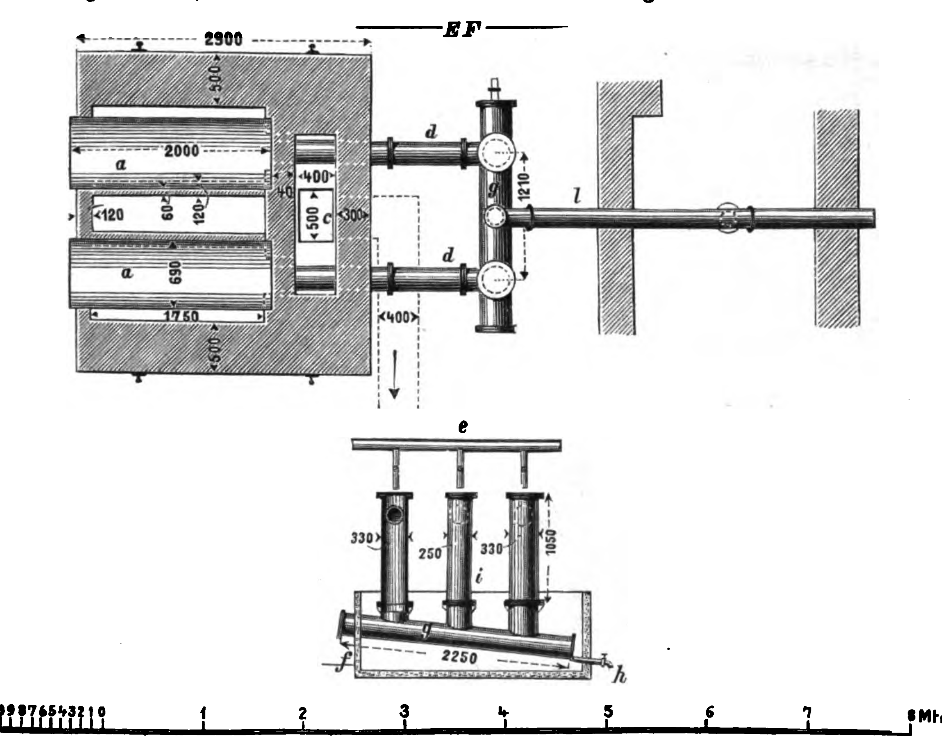


Fig. 265 und 266.

Sie liegen in ihrer ganzen Länge auf dem Sohlencanal und werden von den Feuergasen in der Richtung der Pfeile umspült. Zur gleichmässigen Vertheilung der Feuergase im Heizraum lässt man sie durch drei senkrechte Canäle, von welchen sich über jeder Retorte je einer befindet, in den Essencanal treten. Die Quecksilberdämpfe treten durch das an die Retorte angeschlossene 12 cm weite Gusseisenrohr c, welches durch Wasser gekühlt wird, in einen mit Wasser gefüllten Holzkasten e und gelangen im flüssigen Zustande in den gusseisernen Behälter f, aus welchem das Quecksilber beständig durch das Rohr g abfliesst. Die nicht verflüssigten

---

[1]) Annales des Mines 1888 No. 4. B.- u. H. Ztg. 1889. No. 10.

Digitized by Google

Dämpfe treten durch das Rohr d in Condensationskammern, in welchen ein Wasserregen herabfällt, und dann in die Esse.

Die Retorten werden mit 200 bis 250 kg Erz und 40 kg Kalk besetzt. Bei kiesigen Erzen wird der Kalkzuschlag vermehrt. Die Tem-

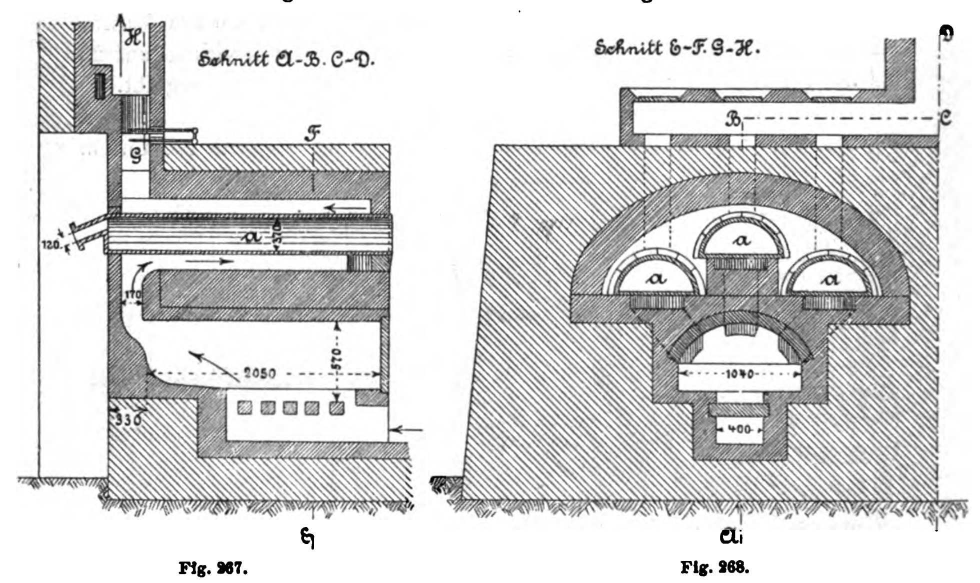


Fig. 267. Fig. 268.

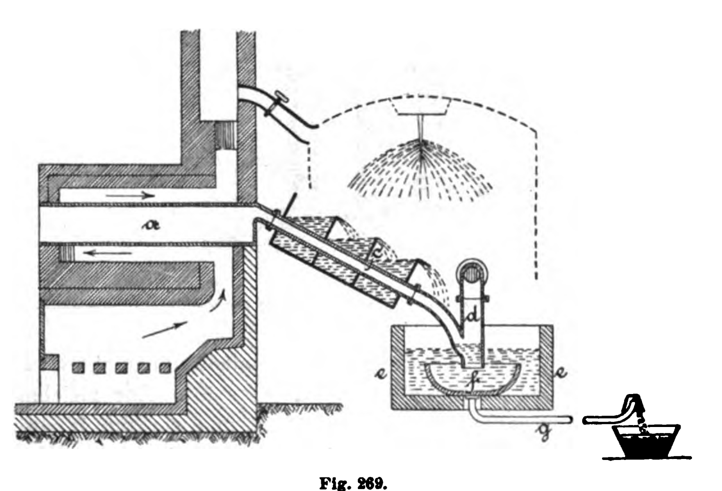


Fig. 269.

peratur wird bis zu heller Rothglut gesteigert. Die Verarbeitung des gedachten Einsatzes dauert 7 bis 8 Stunden. Auf 1 t Erz wird 1 t Holz verbraucht. Bei einem Quecksilbergehalte der Erze von 30% betragen die Gesammtkosten der Herstellung von 1 kg Quecksilber 1,50 frcs.

Digitized by Google

Die Erzeugnisse der Quecksilbergewinnung.

Die Erzeugnisse der Quecksilbergewinnung sind ausser Quecksilber noch Stupp, saure Wasser und Destillationsrückstände.

Das Quecksilber ist häufig durch mechanische Beimengungen verunreinigt. Zur Befreiung von denselben wird es durch Leinwand oder Leder gepresst. Die Versendung des Quecksilbers geschieht auf den grösseren Werken in Flaschen aus Schmiedeeisen, deren Stöpsel eingeschraubt wird. Das Gewicht derselben beträgt leer $5^1/_2$ bis $6^1/_2$ kg. Die Flaschen in Europa enthalten 34,5 kg Quecksilber, in Californien 34,7 kg. Von kleineren Werken wird das Quecksilber auch wohl in Beuteln von doppelt sämisch gegerbtem Leder versendet.

Die Stupp[1]).

Die Stupp, in Amerika Soot genannt, ist, wie schon erwähnt, ein sich an den Wänden der Condensationsvorrichtungen (oft in beträchtlicher Stärke) ansetzendes Gemenge von fein vertheiltem Quecksilber, Verbindungen des Quecksilbers, Russ, von Producten der trockenen Destillation der Brennstoffe und der bituminösen Beimengungen der Erze sowie von anderen mineralischen Bestandtheilen derselben. Der Quecksilbergehalt der Stupp beträgt bis 80%.

Die Zusammensetzung verschiedener Stuppsorten von Idria und Almaden ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

Idria.

	1.	2.	3.
		nach Teuber[2])	
Hg	3,12	14,59	0,92
HgS	27,33	1,83	3,40
Hg_3SO_6	7,32	3,06	6,10
$FeSO_4$	—	—	—

Nach Oser[3]) enthielt die Stupp aus den Condensationskammern der Flammöfen:

Abpressbares Quecksilber	40,95
Nicht abpressbares Quecksilber und Quecksilber in Salzform	9,15
Schwefelsäure	1,39
Schwefelquecksilber	4,32
Kohle	3,31
Aschenbestandtheile	9,33
Wasser	31,55

[1]) Von dem slavischen Worte stupa = Staub herrührend.
[2]) Oesterr. Zeitschr. 1877 S. 123. Dingler, Bd. 225 S. 214.
[3]) Das k. k. Quecksilberbergwerk Idria. Wien 1881.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung der Stupp aus den Condensatoren der Muffelöfen von Patera, welche von dem letzteren Quecksilberschwarz genannt wurde, ergiebt die Analyse 1, die Zusammensetzung der sog. „Essen stupp" aus den zur Esse führenden Canälen hinter den Condensationsräumen ergeben die Analysen 2 (Patera) und 3 (Teuber):

	1.	2.	3.
Quecksilber	56,30	6,42	3,12
Schwefelquecksilber	0,70	2,20	31,10
Quecksilbersulfat	18,99	13,07	10,80
Quecksilberchlorür	2,20	1,80	—
Schwefelsäure	1,10	4,80	—
Magnesia	—	1,10	—
Kalk	0,76	1,20	—
Eisenoxyd und Thonerde	Spur	0,80	—
Calciumsulfat	1,04	6,30	—
Basisches Ferrisulfat	3,24	0,40	—
Russ und Theerproducte	3,39	29,40	24,80
Wasser	4,60	26,50	10,30
Erzrückstand	11,41	3,80	—
Ferrosulfat	—	—	6,02
Magnesiumsulfat	—	—	7,50
Natriumsulfat	—	—	1,24
Ammoniumsulfat	—	—	0,54
Kieselerde	—	—	2,20

Die Stupp aus der Condensationskammer des Schachtofens No. IX, welche im Jahre 1892 gesammelt wurde, hatte die nachstehende Zusammensetzung[1]):

Metallisches Quecksilber	65,04	mit	65,04 Hg
Schwefelquecksilber	6,97	-	6,00 -
Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd	0,20.	-	0,16 -
Schwefelsaures Quecksilberoxyd	0,12	-	0,08 -
Quecksilberchlorid	0,08	-	0,06 -
Quecksilberchlorür	0,05	-	0,04 -
			71,38% Hg
Eisenoxyd, Thonerde	1,11		
Einfach. Schwefeleisen	0,94		
Kalkerde	9,57		
Talkerde	0,40		
Schwefeltrioxyd	9,10		

[1]) Janda. Oesterr. Zeitschr. 1894. S. 268.

Digitized by Google

Ammoniak / Kohlenwasserstoffe	2,19
Russ	1,98
Kieselerde	1,20

Im Jahre 1892 sind an verschiedenen Stellen des Weges, welchen die Gase und Dämpfe von den Oefen bis zu der sie in die Atmosphäre führenden Esse zu durchlaufen haben, Stupp-Proben genommen und auf ihren Nässe- und Quecksilbergehalt untersucht worden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nachstehend zusammengestellt. Was die Herkunft der 8 Proben betrifft, so stammt:

No. 1 aus dem Canal der Schachtöfen,
- 2 und 3 aus der Condensationskammer der Schütttröstöfen,
- 4 aus dem Canal hinter einem der Schütttröstöfen,
- 5 und 6 aus dem Canal vor dem Ventilator,
- 7 und 8 aus der Centralesse.

No. der Probe	Nässe %	Quecksilber in der Form von			Gesammtgehalt an Quecksilber in Procenten
		Salzen	Zinnober	Metall	
		in Procenten			
1	14,8	0,20	18,83	43,17	62,20
2	—	3,04	6,75	22,01	31,80
3	85,8	Spuren	4,00	18,00	22,00
4	40,2	-	6,40	21,80	28,20
5	—	0,16	9,68	3,76	13,60
6	—	0,75	9,24	4,16	14,15
7	35,0	0,69	13,75	0,86	15,30
8	65,9	0,16	9,35	3,49	13,00

Hiernach ist das Quecksilber der verschiedenen Proben auf Salze, Zinnober und Metall vertheilt wie folgt:

No. der Probe	Quecksilber in der Form von		
	Salzen	Zinnober	Metall
	auf 100 Gew.-Th. Hg bezogen		
1	0,32	30,28	69,40
2	9,55	21,23	69,22
3	Spur	18,18	81,81
4	-	22,69	77,30
5	1,17	71,18	27,65
6	5,30	65,30	29,40
7	4,51	89,87	5,62
8	1,23	71,92	26,84

Digitized by Google

Die Stupp von Almaden[1]) zeigte die nachstehende Zusammensetzung

	Stupp aus thönernen Condensat.-Röhren	Stupp aus eisernen Condensat.-Röhren
	%	%
Quecksilber als Metall	66	44
Quecksilberchlorür	18	3,3
Schwefelquecksilber	1	6,3
Schwefels. Eisenoxydul	—	23,5
Schwefels. Thonerde	—	14,5
Schwefels. Kali	—	
Schwefels. Ammoniak	3,5	—
Schwefels. Kalk	1	0,9
Kohle	5	4,8
Schwefelsäure	2,5	—
Wasser	2,5	—

Die Stupp wird auf Quecksilber verarbeitet.

Die Verarbeitung der Stupp auf Quecksilber.

Die Gewinnung des Quecksilbers aus der Stupp geschieht durch Pressen der Stupp, wobei ein grosser Theil Quecksilber ausfliesst, und durch Verarbeiten der hierbei verbliebenen Rückstände (Stupp-Press-Rückstände) gemeinschaftlich mit den Erzen oder für sich allein in Destilliröfen.

Das Pressen der Stupp geschieht durch Handarbeit oder durch Maschinenarbeit. Zur Beförderung des Abfliessens des Quecksilbers setzt man der Stupp Kalk oder Asche zu. Am meisten empfiehlt sich das Pressen der Stupp in mit Rührwerken versehenen Kesseln, oder Cylindern, welche bei Grossbetrieb durch Maschinenkraft bewegt werden.

In Almaden[2]) wird die Stupp auf einer geneigten hölzernen Fläche mit Krücken so lange durchgearbeitet, bis kein Quecksilber mehr ausfliesst. Die verbliebenen Rückstände werden zu Briquettes geformt und mit dem Erz verarbeitet.

Dieses gesundheitsschädliche Reiben der Stupp auf einer geneigten Fläche wurde früher auch in Idria und auf den californischen Werken ausgeführt, ist aber daselbst schon seit längerer Zeit aufgegeben.

So wurde beispielsweise auf der Redington Mine in Californien[3]) die Stupp in dieser Weise behandelt. Die Rückstände wurden in Retorten mit Kalk geglüht. In New-Almaden[4]) wurde die Stupp zuerst in der nämlichen Weise behandelt; sobald kein Quecksilber mehr ausfloss, setzte man Kalk zu, um durch fortgesetztes Reiben noch einen Theil Quecksilber auszubringen.

[1]) B.- u. H. Jahrbuch der k. k. Montanlehranstalten. Wien 1879. S. 81.

[2]) Jahrbuch d. k Montanlehranstalten. Bd. 27. S. 46.

[3]) Egleston l. c. 350.

[4]) Egleston l. c. 334.

Digitized by Google

In Idria wendet man gegenwärtig die von Exeli eingeführten Stupp-Pressen an. Die Einrichtung derselben erhellt aus den Figuren 270 u. 271.

Dieselben stellen eiserne Cylinder mit einem rinnenförmigen Boden dar. Die lichte Weite des Cylinders beträgt 1260 mm, die Höhe 440 mm. Durch die Mitte des Cylinders ist eine stehende Welle w durchgeführt, an deren oberem Ende 4 in Gestalt eines Kreuzes gestellte Querarme angebracht sind. In dieses 290 mm über dem Boden des Apparates befindliche Kreuz sind Messer z von 80 mm Breite und 8 bis 10 mm Stärke eingeschraubt. Auf dem Boden selbst sind 7 bis 8 feststehende Messer o von 8 bis 10 mm Stärke und 80 mm Breite so angebracht, dass die beweglichen Messer z bei der Bewegung des Kreuzes nahe bei den ersteren vorbeiziehen und dadurch ein Zusammenpressen und Emporwirbeln der Stupp bewirken.

In dem rinnenförmigen Boden des Apparates befinden sich 25 Oeffnungen von je 10 mm Durchmesser, durch welche das ausgepresste Quecksilber abfliesst. Diese Oeffnungen verstopfen sich leicht und müssen während des Betriebes öfters mit einem starken Draht durchstochen werden.

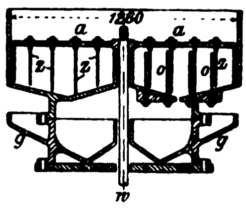


Fig. 270.

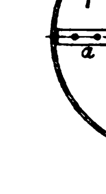


Fig. 271.

Es ist erforderlich, dass die unteren Enden der beweglichen Messer am Boden des Apparates schleifen und bei erfolgter Abnutzung sofort durch neue Messer ersetzt werden, weil sich andernfalls auf dem Boden eine Kruste von Stupp bildet, welche die Abflussöffnungen für das Quecksilber verstopft.

Wird nun das Kreuz in Bewegung gesetzt, so wird das Quecksilber aus der mit Kalk versetzten Stupp ausgepresst und sammelt sich auf der tiefsten Stelle des Bodens an, von wo es durch die gedachten Oeffnungen in darunter angebrachte Sammler g gelangt. Die Stupprückstände werden gleichfalls in einem unter dem Apparate befindlichen Kasten angesammelt.

Das Gewicht der in einen Cylinder einzusetzenden Stupp hängt von dem Quecksilber und von dem Feuchtigkeitsgehalte derselben ab und schwankt zwischen 20 und 50 kg.

Der Kalkzusatz hängt gleichfalls vom Quecksilber- und Feuchtigkeitsgehalte der Stupp ab. Derselbe muss bei an Quecksilber reicher, fetter Stupp grösser sein als bei armer Stupp und schwankt zwischen 17 und 30 % vom Gewichte der Stupp. Der Kalk wird nicht auf einmal, sondern portionenweise während des Betriebes eingetragen.

Digitized by Google

Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Kreuzes ist im Anfang eine geringe und steigt allmählich von 12 auf 40 Umdrehungen pro Minute. Nach 20 Minuten sollen die Messer bereits die Stupp vom Boden des Apparates heben und umherwirbeln. Die Stupp ist im Allgemeinen gut gepresst, wenn die Rückstände Kügelchen bilden.

Die Pressdauer richtet sich nach dem Quecksilbergehalte der Stupp. Sie beträgt bei reicher und fetter Stupp $1^2/_3$ bis $1^3/_5$ Stunden.

Durch das Pressen scheiden sich 70 bis 80 % Quecksilber von dem Gehalte der Stupp an diesem Metalle aus. Den Rest des Quecksilbers, welcher im Durchschnitte noch 14 bis 20 % von dem Gewichte der Pressrückstände beträgt, erhält man durch Verarbeitung dieser Rückstände mit den Erzen. Eine Probe von gepresster Stupp (Schachtofen No. 8) vom December 1892 enthielt[1]):

Hg als Verbindungen in Salzsäure löslich	0,17 %
Hg als Zinnober	2,96 -
Met. Quecksilber	14.98 -
	18,11 %

In New-Almaden in Californien[2]) wurde von 1873 bis 1887 die Stupp in einem halbkugelförmigen Kessel aus Gusseisen von 0,914 m Durchmesser $^3/_4$ Stunden lang unter beständigem Umrühren mit siedendem Wasser und Holzasche behandelt. Die Menge der zugesetzten Holzasche betrug die Hälfte des Volumens der Stupp. Das ausgeschiedene Quecksilber wurde durch ein am Boden des Kessels angebrachtes Heberrohr abgezogen. Die Stupprückstände wurden getrocknet und mit den Erzen in Destillröfen verarbeitet.

Auf den Manhattan Works wurde gleichfalls ein gusseiserner Kessel angewendet. Ueber dem Kessel (von 120 Gallonen Inhalt) befand sich in einem Holzrahmen eine stehende Welle, an deren unterem Ende ein aus horizontalen Holzarmen mit durch dieselben durchgesteckten eisernen Zinken bestehendes Rührwerk angebracht war. Der Stupp setzte man Asche und Kalk zu und rührte die Masse 20 Minuten lang um, nach welcher Zeit das auf diese Weise überhaupt entfernbare Quecksilber ausgeschieden und die Masse vollständig trocken war. Das Quecksilber wurde durch ein am Boden des Kessels angebrachtes Rohr entfernt.

Die verbliebenen Rückstände wurden in Retorten der Destillation unterworfen.

Gegenwärtig wird in New-Almaden die nasse und zerfliessliche Stupp[3]) auf einem rechteckigen asphaltirten Platz (von 6 m Länge und 2,74 m Breite), welcher rinnenförmig vertieft und gleichzeitig nach der einen kurzen Seite hin geneigt ist, mit der Hälfte des Volumens an Holzasche ange-

[1]) Janda l. c. S. 269.
[2]) Egleston l. c. p. 834.
[3]) Egleston l. c. p. 862.

Digitized by Google

steift. Man erhält so einen Teig, welcher mit Hülfe von Eimern in den Pressapparat, einen gusseisernen Kessel von 1,016 m Durchmesser am oberen offenen Ende, eingesetzt wird. In demselben befindet sich eine senkrecht stehende Welle mit 4 pflugschaarartig gestalteten Rührarmen. Die Masse wird $1^1/_2$ Stunden lang (bei 40 Umgängen des Rührwerks in der Minute) umgerührt, nach welcher Zeit kein Quecksilber mehr ausfliesst. Das letztere fliesst durch ein Heberrohr am Boden des Kessels ab. Durch eine grössere, während des Betriebes durch ein Ventil verschlossene Oeffnung am Boden des Kessels werden die Stupprückstände in einen unter dem Kessel befindlichen Kasten abgelassen. Von dem Quecksilbergehalte der Stupp bleiben gegen 14 % in den Rückständen. Die letzteren werden der Destillation unterworfen.

Durch das Pressen allein ist es nicht möglich, alles Quecksilber aus der Stupp zu entfernen. Die Pressrückstände halten je nach der Art des Pressens noch bis 40 % Quecksilber zurück. So waren in Idria[1]) in den Pressrückständen in den Jahren 1890, 1891 und 1892 = 14,89 % der ganzen Production an Quecksilber enthalten.

Zur Gewinnung des Quecksilbers aus den Rückständen müssen die letzteren daher einer weiteren Behandlung unterworfen werden. Dieselbe besteht darin, die Rückstände in gleicher Weise wie die Erze in den verschiedenen für die Erzgewinnung benutzten Oefen und zwar gewöhnlich mit den Erzen zusammen, seltener für sich allein zu verarbeiten.

Zu Almaden werden die Stupp-Pressrückstände zu Briquettes geformt und mit den Erzen zusammen verarbeitet.

Zu Idria wurden die Rückstände eine Zeit lang in Gefässöfen verarbeitet. Gegenwärtig werden sie mit den Erzen in Schachtöfen, Schachtflammöfen und Fortschaufelungsöfen verarbeitet.

Bei der Verarbeitung der Pressrückstände in Gefässöfen condensirte sich im letzten Rohre des dazugehörigen Condensators ein harzartiges Product, das sog. Stuppfett, welches hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen mit nur wenigen eingemengten mineralischen Körpern bestand. 32 kg Stuppfett enthielten nach G. Goldschmidt und M. v. Schmidt nur 150 g mineralische Bestandtheile. Diese letzteren enthielten wieder 76,35 % Quecksilber theils als Metall, theils an Schwefel gebunden, sowie Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk und Magnesia. Seit der Einstellung des Muffelofenbetriebes im Jahre 1882 hat die Bildung von Stuppfett nicht mehr stattgefunden.

Für die Verarbeitung in Schachtöfen zu Idria werden die Kammer- und Canalstupp- sowie die eigenen Schachtofenstupp-Pressrückstände mit Thonmehl gemengt, gestampft und zu Stücken geformt. Die Stücke werden zusammen mit armem Erzgröb verarbeitet. Man setzt den Kohlen eine gewisse Menge Koks (Ostrauer Würfelkoks) zu. Weitere Mengen der Rückstände werden in den Schüttöfen und in den Fortschaufelungsöfen

[1]) Mitter l. c.

Digitized by Google

gemeinschaftlich mit den für die verschiedenen Oefen geeigneten Erzsorten verarbeitet.

In Californien werden die Rückstände theils für sich in Retorten, theils gemeinschaftlich in den für die verschiedenen Erzsorten vorhandenen Oefen verarbeitet.

In New-Almaden wurden im Jahre 1888 18 % von der ganzen Quecksilberproduction aus der Stupp gewonnen.

In Idria wurden in der neuesten Zeit von der gesammten Quecksilbererzeugung (einschliesslich 9 % Quecksilberverlust) 56 % durch Pressen der Stupp und 15 % durch Brennen der Stupp-Pressrückstände gewonnen.

Die **sauren Wasser aus den Condensationsvorrichtungen** enthalten freie Schwefelsäure und Schweflige Säure, Sulfate von Eisen, Quecksilber, Calcium, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe, in einigen Fällen auch geringe Mengen von Salzsäure und zerschlagenes Quecksilber.

Nach Janda[1]) zeigte das saure Wasser (Rauchgaswasser), welches im Jahre 1892 zu Idria in dem Condensator des Schachtofens No. X niedergeschlagen worden war, die nachstehende Zusammensetzung:

Hg_2O	0,33	Gewichts-Procente
FeO	14,38	-
CaO	0,50	-
SO_3	11,01	-
SO_2	1,97	-
NH_3	0,61	-
HCl	0,06	-
Condensirbare Kohlenwasserstoffe einschl. der Holzessiggruppe	22,12	-
Wasser und Uebriges	48,12	-

Die Dichte dieses Wassers betrug 1,65 bei 15° C.

Enthalten die sauren Wasser zerschlagenes Quecksilber, wie es beispielsweise in New-Almaden bei den sauren Wassern, welche sich in den letzten Condensationskammern niedergeschlagen haben, der Fall ist so werden sie durch Holzkohlen (New-Almaden) filtrirt. Es fliesst hierbei das Wasser klar ab, während ein schwarzer Schlamm auf dem Filter bleibt. Der letztere wird getrocknet und dann gemeinschaftlich mit den Erzen verarbeitet.

Die Destillationsrückstände

sind bei gut geleitetem Betriebe so arm an Quecksilber, dass sie abgesetzt werden können.

So enthielten die Rückstände aus den Idrianer Schachtöfen 1877[2]) nur 0,002 % Quecksilber. Die Rückstände der dortigen Flammöfen[3]) ent-

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 270.

[2]) Idrianer Festschrift.

[3]) Idrianer Festschrift.

Digitized by Google

hielten 1877 0,006 %, 1879 = 0,0001 % Quecksilber. 1892 enthielten sie nur noch Spuren von Quecksilber.

Gesammt-Anlage einer Quecksilberhütte.

Als Beispiel der Gesammt-Anlage einer Quecksilberhütte mit neueren Oefen, Condensationsvorrichtungen und Ventilator sei die Anlage zu Idria angeführt.

Der Gesammt-Durchschnittsgehalt der Erze an Quecksilber beträgt $^1/_2$ bis $^8/_{10}$ %.

Während man früher die Erze in Stufen, Feingries, Grobgries und Erze unterschied, hat man gegenwärtig die nachstehenden 4 Erzgattungen:

1. Reicher Erzgries mit gegen 6 % Quecksilber. Man unterscheidet denselben nach der Korngrösse in groben Gries von 4 bis 8 mm Korn und in feinen Gries unter 4 mm Korn. Beide Griesarten theilt man wieder in solche mit über 10 % Quecksilber und in solche mit unter 10 % Quecksilber ein.

2. Armer Erzgries prima mit 0,7 % Quecksilber und einer Korngrösse von 20 mm abwärts.

3. Armer Erzgries secunda mit 0,4 % Quecksilber und einer Korngrösse von 20 bis 30 mm.

4. Arme Erzgröb mit 0,3 % Quecksilber und 30 bis 100 mm Korngrösse.

Die vollständige Zusammensetzung der verschiedenen Erzgattungen war im Jahre 1881 die nachstehende[1]).

	Stufen %	Griese %	Erze %
Schwefelquecksilber	0,62	1,25	8,58
Quecksilberchlorür	Spuren	Spuren	0,22
Basisches Quecksilbersulfat	—	—	Spuren
Eisenoxydulcarbonat	0,76	3,17	4,27
Kalkcarbonat	35,75	27,21	14,71
Gyps	0,53	1,46	2,42
Magnesiumcarbonat	27,17	20,33	4,20
Magnesiumsulfat	0,21	0,55	1,11
Schwefeleisen ($Fe\,S_2$)	4,24	4,31	5,09
Thonerde	1,64	1,61	1,30
Phosphorsäure	—	—	Spuren
Thonerdesilicat	16,48	22,75	15,82
Eisensilicat	—	Spuren	20,18
Kieselsäure	11,52	16,48	17,64
Bitumen	1,08	1,63	3,97
Wasser und Verlust	—	—	0,49

Im Jahre 1892[2]) waren die Idrianer Erze zusammengesetzt wie folgt:

[1]) Das k. k. Quecksilberwerk in Idria, Festschrift. Wien, 1881.

[2]) Janda. Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 267.

Digitized by Google

	Reicher Erzgries	Armer Erzgries	Arme Erzgröb
HgS	6,74 %	0,95 %	0,38 %
FeS_2	9,49 -	11,64 -	4,45 -
$FeCO_3$	2,52 -	6,66 -	4,76 -
$CaCO_3$	26,18 -	27,13 -	34,86 -
$MgCO_3$	16,69 -	10,24 -	24,92 -
$CaSO_4$	1,05 -	2,93 -	0,79 -
$MgSO_4$	0,44 -	0,74 -	0,32 -
$Ca_3P_2O_5$	0,75 -	0,41 -	0,32 -
Al_2O_3 (amorph)	2,60 -	4,80 -	3,53 -
SiO_2	30,04 -	31,77 -	23,82 -
Bitumen	0,97 -	0,70 -	0,68 -
Organ. Substanz, Krystall. Wasser	2,53 -	2,03 -	1,17 -
Chlor	deutliche Spur.		

Die Zugutemachung der Erze geschieht durch Erhitzung derselben bei Luftzutritt in den oben beschriebenen gepanzerten Schüttöfen, Fortschaufelungsöfen und Schachtöfen. Der reiche Erzgries wird in Schüttöfen, der arme Erzgries prima in Schüttöfen und Fortschaufelungsöfen verarbeitet, der arme Erzgries secunda und die arme Erzgröb dagegen in Schachtöfen. Die Hütte besitzt 3 Schüttöfen (Schachtflammöfen), acht Fortschaufelungsöfen und 9 Schachtöfen. Die ökonomischen Ergebnisse derselben, welche bei der genaueren Beschreibung der Oefen bereits einzeln dargelegt worden sind, sowie die jährliche Quecksilberproduction der Oefen ergeben sich aus der nachstehenden übersichtlichen Zusammenstellung der Betriebsergebnisse des Jahres 1892:

	Durchsetz-quantum pro Tag und Ofen	Löhne pro 10 t Erz		Löhne pro 100 kg Quecksilber		Brennstoff-Verbrauch auf 10 t Erz	Stuppfall in %	Quecksilbererzeugung
	t	fl.	kr.	fl.	kr.	cbm		t
Schachtofen (v. Novak). Arme Erzgröb und Stupp	12,15	6	68	21	5	Holzkohle 1,65	0,5	109,915
Schüttofen No. 1. (Armer und reicher Erzgries und Stupp)	22,460	8	86	2	90	Holz 3,61	3,3	204,272
Schüttofen 2—3. (Armer Erzgries und Stupp)	26,75	6	98	9	56	3,02	1,3	117,754
Fortschaufler 1—6. (Armer Erzgries und Stupp)	6,6	10	74	14	88	4,20	1,9	71,257
Fortschaufler 7 — 8. Schutt aus alten Oefen (Leopoldischutt) und Stupp	6,85	11	92	59	72	4,43	2	8,659

Digitized by Google

Die Temperatur, mit welcher die Gase und Dämpfe die verschiedenen Oefen verlassen[1]), beträgt im Durchschnitt bei den Fortschaufe-

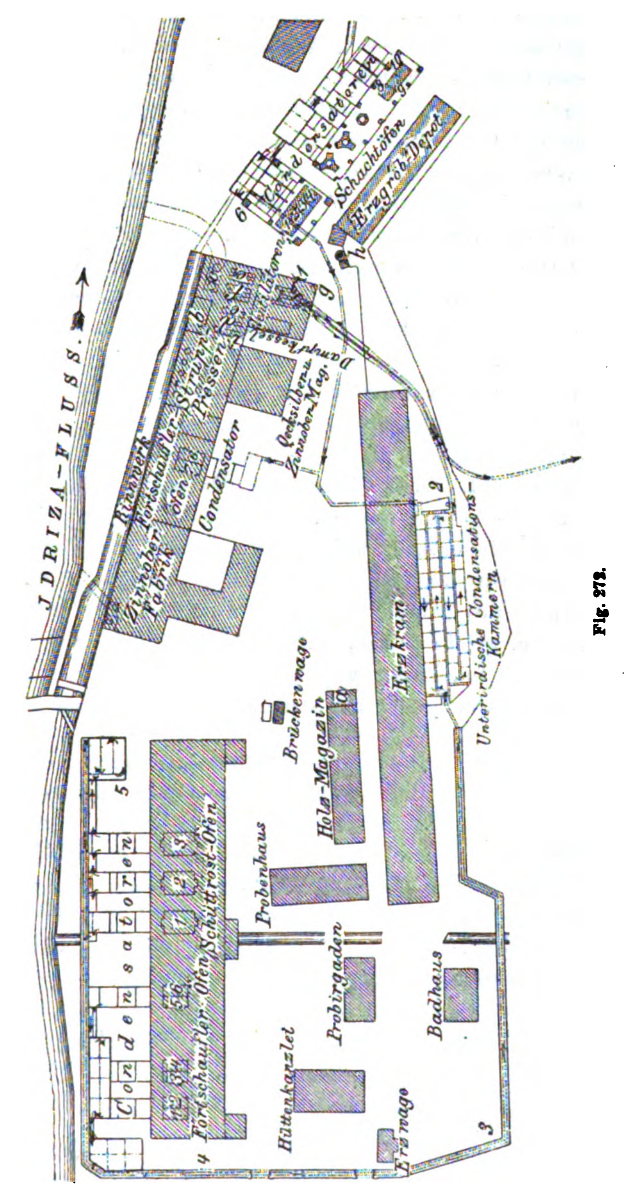


Fig. 272.

lungsöfen 341°, bei den Schüttröstöfen 353°, bei den Schachtöfen 226° bis 233°.

Die Condensation des Quecksilbers geschieht in Schenkelröhren-

[1]) Janda. Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 298.

Digitized by Google

Condensatoren aus Steinzeug, an welche sich kleinere, gemauerte Kammern anschliessen. Die letzteren sind durch Canäle mit allen Oefen gemeinschaftlichen unterirdischen Centralkammern verbunden, deren letzte durch einen Canal mit den Ventilatoren in Verbindung steht. Dieselben drücken die aufgesaugten Gase durch einen längeren Canal in eine Esse.

Aus dem in Figur 272 dargestellten Situationsplan der Hütte ist der Zusammenhang der Oefen mit den Condensatoren, die Verbindung der Condensationsvorrichtungen der verschiedenen Ofengruppen mit den unterirdischen Condensationskammern (Centralkammern) sowie die Verbindung der letzteren mit den Ventilatoren ersichtlich.

Der Zug wurde früher durch die Esse allein, dann durch einen mit der Esse verbundenen Wetterofen hervorgerufen. In der neuesten Zeit wurden die Ventilatoren zur Hervorbringung des Zuges benutzt. Dieselben sind von ganz besonders gutem Einfluss auf den Betrieb, die Gesundheit der Arbeiter und die Verminderung der Quecksilberverluste gewesen.

Von den beiden Ventilatoren dient einer als Reserve. Der Ventilator wurde zuerst aus Gusseisen, dann aus lackirtem Eisenblech, dann aus Messingblech hergestellt. Diese sämmtlichen Materialien sind indess gegenwärtig durch andere ersetzt worden. Es besteht gegenwärtig die Ventilatorrosette aus Messingbronze, während die Flügel aus Kupferblech hergestellt sind. Der Durchmesser des Ventilators beträgt 2,5 m. Die Zahl der Umdrehungen pro Minute schwankt zwischen 180 und 280. Die normale Depression, welche er hervorrufen soll, beträgt 18 mm Wassersäule.

Der räumliche Inhalt der verschiedenen Condensationsvorrichtungen und der Verbindungscanäle ist aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich[1]).

	Condensationsräume		
	Kammern cbm	Canäle cbm	Zusammen cbm
Schachtöfen	955	186	1141
Schüttöfen	1017	57	1074
Fortschaufler 1—6	1420	20	1440
Fortschaufler 7—8	110	21	131

Hierzu kommen noch die allen Oefen gemeinschaftlichen Räume, nämlich

	an Kammern cbm	Canälen cbm	Zusammen cbm
Unterirdische Centralkammern	1792	—	1792
Oberirdischer Verbindungscanal der Fortschaufler und Schüttöfen	—	573	573
Verbindungscanal zwischen Centralkammern und Ventilator	—	140	140
Essencanal vom Ventilator zur Esse	—	526	526

[1]) Mitter l. c.

Digitized by Google

Es beträgt hiernach der Gesammtinhalt der Condensationsvorrichtungen an Kammern 5294 cbm, an Canälen 1523 cbm, zusammen 6817 cbm.

Die Dämpfe und Gase aus den Schachtöfen treten in den Condensator derselben mit einer Temperatur von 114° C. und aus demselben mit 15° C. Die Dämpfe und Gase der Schüttöfen gelangen mit einer Temperatur von 109° bis 180° in ihren Condensator und mit 21° bis 30° aus demselben. Die Dämpfe und Gase der Fortschaufelungsöfen treten mit 174° in ihren Condensator und verlassen ihn mit 25° C.

Von dem nach dem Durchschnitte der Jahre 1890, 1891 und 1892 gewonnenen Quecksilber erhielt man nach Mitter

aus den Condensatoren und vom Pressen der Stupp	74,64%
aus den Pressrückständen der Stupp	14,89%
aus der in den weiter entfernten Canälen und Kammern aufgefangenen Stupp	5,22%
es blieb Quecksilberverlust	8,25%

Nach den neuesten gefälligen Mittheilungen des K. K. Oberhüttenverwalters Mitter in Idria gliedert sich die Quecksilbererzeugung gegenwärtig daselbst wie folgt:

1) Met. Quecksilber, direct den Condensatoren entnommen	20%
2) durch Pressen der Stupp erhalten	56%
3) durch Brennen der Stupp-Pressrückstände erhalten gegen	15%
Quecksilberverlust gegen	9%

Nikitowka in Russland[1]).

Dieses Werk, welches 1886 in normalen Betrieb gesetzt wurde, verarbeitet Zinnobererze aus der Carbonformation.

Die Erze enthalten im Durchschnitt 0,60% Quecksilber. Sie werden durch Steinbrecher zerkleinert und fallen dann auf ein Leseband, auf welchem gegen 16% Berge ausgelesen werden. Die Verarbeitung der Stückerze bis zu zwei Fauststärken geschieht in tonnenartig ausgebauchten Schachtöfen von 5 m Höhe und 3½ m Durchmesser im weitesten Theile. Den Erzen werden Steinkohlen zugesetzt. Die Condensationsvorrichtungen sind gusseiserne, inwendig mit Cement ausgekleidete Schenkelröhren. Das Erzklein und der quecksilberreiche Staub von der Aufbereitung sowie die Stupp-Pressrückstände werden in Schüttöfen, deren je 4 zu einem Massive verbunden sind, verarbeitet. Die Einrichtung dieser Oefen ist eine ähnliche wie die der beschriebenen Czermak'schen Oefen in Idria.

Die Condensationsvorrichtungen sind gleichfalls gusseiserne, innen mit Cement ausgekleidete Schenkelrohre.

Die Stupp wird in rotirenden Fässern mit Kalk behandelt, wodurch ihr der grösste Theil des Quecksilbers entzogen wird.

[1]) Russ. Berg-Journal (Gorni Journal) 1891 No. 20.

Digitized by Google

Das Ausbringen an Quecksilber aus den Erzen wird zu 0,563%, der Quecksilberverlust bei der Verhüttung zu 12% angegeben. Die Quecksilbererzeugung des Jahres 1891 hat 291 123 kg betragen[1]).

Die Gewinnung des Quecksilbers aus Quecksilber-Fahlerz.

Aus Quecksilber-Fahlerzen wird das Quecksilber als Nebenerzeugniss bei der Röstung derselben gewonnen. Der Verfasser hat eine solche Art der Quecksilbergewinnung auf Stefanshütte bei Göllnitz in Ober-Ungarn gesehen. Es werden daselbst Antimonfahlerze mit 30 bis 39% Kupfer, 25 bis 33% Antimon, 0,10 bis 0,12% Silber und 0,52 bis 17% Quecksilber mit einem durchschnittlichen Quecksilbergehalte von 1,63% in kreisförmigen, mit einem Dache versehenen Stadeln von 7 m Durchmesser und 2 m Höhe geröstet. Diese Stadeln, welche am Fusse mit Zuglöchern für den Luftzutritt versehen sind, fassen 67 bis 70 t Erz. Die Erze werden auf einem Bett aus Scheitholz aufgeschichtet. Auch zwischen die Erze wird Scheitholz derartig eingelegt, das Canäle entstehen, welche mit Kohlen gefüllt werden und nach dem Ausbrennen des Brennstoffs als Luftzugscanäle dienen. Das Quecksilber wird bei der Röstung der Erze im metallischen Zustande entbunden und schlägt sich in den obersten Erzlagen nieder. Wenn die letzteren in Folge der fortschreitenden Röstung warm werden, so stürzt man frisches Erz auf, in welchem sich dann das weiter ausgetriebene Quecksilber verdichtet. Nach Ablauf der Röstung, welche 3 bis 4 Wochen dauert, werden die oberen Erzlagen abgenommen und zur Gewinnung des Quecksilbers in Bottichen auf Sichertrögen verwaschen. Das erhaltene Quecksilber wird in eisernen Retorten destillirt und dann in Beuteln aus gegerbtem Schaffell verpackt. Die Wasch- und Destillationsrückstände gehen zur Kupfer- und Silberarbeit. Bei diesem Verfahren sind Quecksilberverluste durch das Uebergehen von Quecksilber in die Luft, die Wände und in den Boden der Stadeln unvermeidlich.

Die Gewinnung des Quecksilbers aus Hütten-Erzeugnissen.

Als quecksilberhaltige Hüttenerzeugnisse kommen hauptsächlich die Stupp und die bei der Silber- und Goldgewinnung erhaltenen Amalgame in Betracht.

Die Gewinnung der Stupp ist bereits Seite 346 dargelegt worden.

Die Gewinnung des Quecksilbers aus den Silber- und Goldamalgamen ist bei der Gewinnung dieser Metalle durch Amalgamation (Bd. II S. 725 und 826) ausführlich erörtert.

In geringer Menge wird Quecksilber aus dem Flugstaube von der Röstung quecksilberhaltiger Blenden, sowie aus den Schlämmen

---

[1]) A. Ernst. Die mineralischen Bodenschätze des Donetz-Gebietes. Hannover 1893.

der Bleikammern, in welchen die bei der Röstung dieser Blenden entwickelte Schweflige Säure auf Schwefelsäure verarbeitet wird, gewonnen. Die zu Oberhausen gerösteten schwedischen Blenden enthalten nach Bellingrodt[1]) 0,2% Quecksilber. Der Flugstaub, welcher sich bei der Röstung derselben in den den Röstöfen zunächst liegenden Kammern absetzt, enthält 6 bis 7% Quecksilber, der Bleischlamm der Kammern, in welche die Röstgase eingeleitet werden, 4% Quecksilber. Beide Nebenerzeugnisse werden auf Quecksilber verarbeitet. Die Art der Verarbeitung ist nicht angegeben, dürfte aber wohl Destillation sein.

Die Gewinnung des Quecksilbers auf nassem Wege.

Die Gewinnung des Quecksilbers auf nassem Wege ist wiederholt vorgeschlagen worden, aber nicht zur definitiven Anwendung gelangt und hat auch bis jetzt keine Aussicht auf Einführung.

Sieveking[2]) schlägt vor, die zinnoberhaltigen Erze mit einer Auflösung von Kupferchlorür in Chlornatrium bei Anwesenheit einer Legirung von Kupfer und Zink in Granalienform in rotirenden Fässern zu behandeln. Es wird hierbei der Zinnober unter Ausscheidung des Quecksilbers unter Bildung von Einfach-Schwefelkupfer und Kupferchlorid zerlegt nach der Gleichung

$$Cu_2Cl_2 + HgS = CuCl_2 + CuS + Hg.$$

Das ausgeschiedene Quecksilber geht an die Kupferzink-Legirung über und kann aus der letzteren durch Abdestilliren gewonnen werden.

Auch ätzkalihaltige Schwefelalkalien (siehe Seite 265) gaben ungünstige Resultate. Ebenso erfolglos zeigte sich die Anwendung von Kupferchlorid.

Ebenso sind Bromwasser sowie eine Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure, welche Mittel von R. Wagner vorgeschlagen wurden[3]), nicht zur Anwendung gelangt.

Aus Quecksilberchlorür enthaltenden Körpern lässt sich das Quecksilber durch Lösungen von Thiosulfaten ausziehen.

Die Gewinnung des Quecksilbers auf elektrometallurgischem Wege.

Die Gewinnung des Quecksilbers auf elektrometallurgischem Wege ist bis jetzt noch nicht versucht worden. Bei der Einfachheit des trockenen Weges der Quecksilbergewinnung ist es fraglich, ob der electrometallurgische Weg — die Ausführbarkeit desselben für arme Erze vorausgesetzt — sich trotz der Verluste auf trockenem Wege vortheilhafter als der letztere ge-

[1]) Chem. Ztg. 1886. No. 68.
[2]) Oesterr. Zeitschr. 1876 No. 2. B.- u. H. Ztg., 1876, S. 169.
[3]) Dingler. Bd. 218 p. 254. Chem. Centralblatt 1875. S. 711.

Digitized by Google

stalten lassen kann. Hierbei muss allerdings zugegeben werden, dass der Zinnober sich leicht in Alkalihydrat enthaltenden Alkalisulfidlösungen auflöst und dass die Elektrolyse der so erhaltenen Quecksilbersulfidlösungen (und auch der Quecksilberoxydlösungen) keinerlei Schwierigkeiten bietet und keine hohe Spannung erfordert. Nach Brand (Dammer, Chem. Technologie Bd. II S. 41) soll der Zinnober unter Mitwirkung des elektrischen Stromes bei Anwendung von Kochsalzlösung oder verdünnter Salzsäure ohne Schwierigkeit an der Anode zersetzt werden, während das Quecksilber an der Kathode abgeschieden wird. Die Spannung am Bade soll hierbei 1 Volt betragen.

Die Kraft zur Gewinnung von 1 kg Quecksilber in der Stunde würde sich hiernach, da 266,5 Ampère in der Stunde 1 kg Quecksilber liefern und eine Pferdestärke bei Annahme von 12% Kraftverlust bei Umsetzung der mechanischen Arbeit in Elektricität nicht 735, sondern 650 Volt-Coulomb liefert und da der Stromverlust (durch Umsetzung in Wärme, Nebenschlüsse etc.) 25% beträgt, zu

$$\frac{1 \text{ Volt} \times 266{,}5 \text{ Ampère}}{650 \text{ Volt. Coulomb} \times 0{,}75} = 0{,}54 \text{ Stundenpferdekraft}$$

berechnen. Da zur Erzeugung einer Stundenpferdekraft 2 kg Steinkohlen erforderlich sind, so würde der Kohlenverbrauch für 1 kg Quecksilber sich auf 1,08 kg belaufen.

Bei den neuesten Dampfmaschinen mit hoher Spannung, Expansion und Condensation kann man den Kraftverlust beim Umsetzen der mechanischen Arbeit in elektrische Energie zu 9% und in der Dynamomaschine zu 6%, im Ganzen also zu 15% und den Stromverlust in den Leitungen zu 10% annehmen. Auch beträgt der Kohlenverbrauch bei den besten Dampfmaschinen 1 bis 1,5 kg pro Stundenpferdekraft.

Unter diesen Umständen scheint die Quecksilbergewinnung in der gedachten Weise nicht hoffnungslos zu sein.

Die Herstellung von künstlichem Zinnober.

Auf manchen Hüttenwerken wird ein Theil des gewonnenen Quecksilbers auf künstlichen Zinnober verarbeitet, z. B. zu Idria in Krain. Es soll desshalb nachstehend die Gewinnung des Zinnobers an diesem Orte, soweit sie nicht geheim gehalten wird, kurz dargelegt werden.

Der künstliche Zinnober lässt sich sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege darstellen. Auf trockenem Wege wird der Schwefel direct an Quecksilber gebunden. Zur Gewinnung des Zinnobers auf nassem Wege behandelt man Quecksilber im metallischen Zustande oder eine Quecksilberverbindung und Schwefel mit Kali- oder Natronlauge, Kalium- oder Natriumpolysulfid, Schwefelammonium, Natriumthiosulfat bei geeigneten Temperaturen (Vorschriften für die Herstellung des Zinnobers auf nassem Wege sind beispielsweise angegeben worden von Kirchhoff, Brunner,

Digitized by Google

Firmenich, Liebig, Martens, Fleck, Gautier-Bouchard, Hansamann und Jean Maire).

In Idria wird der Zinnober schon seit langer Zeit auf trockenem Wege hergestellt. Seit 1880 wird er daselbst auch mit Erfolg auf nassem Wege gewonnen. Ueber das letztere Verfahren lassen sich indess Angaben nicht machen, da dasselbe geheim gehalten wird.

Die Herstellung des Zinnobers auf trockenem Wege in Idria besteht in dem Zusammenmengen von Quecksilber und Schwefel in rotirenden Fässern, im Erhitzen des erhaltenen Gemenges in eisernen Retorten, um die Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber zu vollenden, den überschüssigen Schwefel zu verflüchtigen und schliesslich den gebildeten Zinnober zu sublimiren, im Mahlen des erhaltenen Zinnobers und im Raffiniren desselben durch Kochen mit Pottaschenlauge.

Man nennt die erste Operation, das Zusammenmengen von Schwefel und Quecksilber, die Moorbereitung oder Amalgamation, die zweite Operation, das Erhitzen des Gemenges in Retorten, die Sublimation des Moors oder die Darstellung des Stückzinnobers; die dritte Operation das Mahlen des Stückzinnobers und die letzte das Raffiniren des Zinnobers.

Die Moorbereitung besteht darin, dass man gestampften Schwefel, welcher durch ein Sieb von 19 mm Lochweite geschlagen ist, in kleinen, horizontal liegenden, rotirenden Fässern aus Ulmenholz (mit vorstehenden Rippen an den Innenwänden) mit Quecksilber mengt. Auf 84 Th. Quecksilber setzt man 16 Th. Schwefel. Der Einsatz in ein Fass beträgt 25 kg. In der Minute machen die Fässer 60 Umdrehungen und zwar 30 Umdrehungen nach rechts und 30 Umdrehungen nach links. Nach $2^3/_4$stündigem Umdrehen wird die nun entstandene schwarze Masse, der sog. „rohe Moor“, aus den Fässern entfernt und der zweiten Operation, der „Sublimation“, unterworfen.

Die Sublimation des Moors wird in gusseisernen Retorten von der Gestalt einer Birne ausgeführt, welche je 52 kg Moor fassen. Je 6 dieser Retorten befinden sich in einem durch Holz geheizten Zugflammofen.

Man unterscheidet bei dieser Operation 3 Perioden, nämlich das Abdampfen, das Stücken und das Sublimiren.

In der Periode des Abdampfens wird die Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber herbeigeführt bzw. vollendet. Die Retorten werden vor dem Erhitzen derselben mit Blechhelmen bedeckt, deren nach oben gerichtete Hälse aus dem Ofengewölbe herausragen. Alsdann wird langsam gefeuert. 15 Minuten nach Beginn der Feuerung erfolgt die Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber unter starker Detonation und unter Herausschlagen einer Flamme aas der Retorte. Zu Anfang der nun folgenden Stückperiode werden die Blechhelme durch thönerne Helme ersetzt, worauf während $2^1/_2$ Stunden bei allmälich verstärkter Feuerung der überschüssige Schwefel verflüchtigt wird. Es folgt nun das Subli-

Digitized by Google

miren. Man setzt an die Helme Vorstösseund Vorlagen, welche gleichfalls aus Thon angefertigt sind, an und sublimirt bei verstärktem Feuer den Zinnober. Derselbe, Stückzinnober genannt, setzt sich zuerst an den kälteren Theilen der Vorlagen und Vorstösse, später an den Helmen an. Das Sublimiren dauert gegen 4 Stunden. Dasselbe ist beendigt, wenn an den Stossfugen von Helm und Kolben zeitweilig Flämmchen von verbrennendem Schwefel sichtbar werden. Vorlage und Helm werden nun abgenommen und nach Entfernung des grösseren Theiles des Zinnobers von den Wänden derselben zerschlagen. Die Scherben werden durch sorgfältiges Putzen von dem noch anhaftenden Zinnober befreit. Man erhält „Stückzinnober“ und Putzwerk, welches letztere bei der nächsten Sublimation zugesetzt wird. Von dem Stückzinnober erhält man 70% aus den Helmen, 25% aus den Vorstössen und 5% aus den Vorlagen.

Der Stückzinnober wird unter Wasser gemahlen, um ein Verstäuben der zerkleinerten Theile desselben zu verhüten und um ein im Korne möglichst gleichförmiges Pulver zu erzielen. Die Mühle besitzt einen festliegenden Bodenstein und einen aus einem beweglichen horizontalen Steine bestehenden Läufer. Der letztere läuft in einem hölzernen Mantel und macht 40 Umgänge in der Minute. Der zerkleinerte Zinnober, Vermillon genannt, fliesst durch einen Spund in eine darunter aufgestellte Thonschüssel. Soll der Zinnober hellere Farbentöne aufweisen, so muss er wiederholt (bis zu 5 Malen) in die Mühle aufgegeben werden. Bei jeder neuen Zerkleinerung desselben vermindert man die Entfernung zwischen den Mahlsteinen. Man stellt 3 Sorten Vermillon her, nämlich hellrothen, dunkelrothen und chinesischen Vermillon.

Zur Verschönerung seiner Farbe wird der Vermillon dem sog. „Raffiniren“ unterworfen.

Dasselbe besteht im Kochen des Vermillons mit Pottaschenlauge von 10—13° B. in gusseisernen Kesseln. Der Einsatz in dieselben beträgt 100 kg Vermillon und 22—23 kg Lauge. Die Dauer des Kochens beträgt 10 Minuten. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man den Vermillon absetzen und schöpft ihn dann in Bottiche. Mit der verbliebenen Lauge werden noch zwei weitere Einsätze behandelt. In den Bottichen wird der Vermillon wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und dann auf Leinwandfiltern von dem überschüssigen Wasser befreit. Alsdann wird er in thönernen Schüsseln bei 50—70°. R. getrocknet. Der trockene Vermillon wird mit hölzernen Handwalzen zerdrückt, gesiebt und dann, in Schaffelle oder Kistchen verpackt, in den Handel gebracht.

Die Herstellung des Zinnobers auf nassem Wege ist, wie erwähnt, Geheimniss.

Digitized by Google

Wismuth.

Physikalische Eigenschaften.

Das Wismuth hat eine charakteristische röthlich-weisse Farbe und besitzt einen starken Glanz.

Es krystallisirt im hexagonalen System und zwar in stumpfen Rhomboëdern (Winkel = 87° 40'), welche das Aussehen von Würfeln besitzen.

Der Bruch ist grossblättrig-krystallinisch.

Es besitzt eine geringe Härte (2 bis 2,5) und ist so spröde, dass es sich pulverisiren lässt.

Das geschmolzene Wismuth dehnt sich beim Erstarren um 2,35% aus. Nach Roberts ist das spec. Gewicht des festen Wismuths 9,82, des flüssigen Wismuths 10,055.

Der Schmelzpunkt des Wismuths wird von Rudberg und Riemsdijk zu 268,3°, von Person zu 270,5° angegeben. Ledebur fand, dass käufliches Wismuth bei 260° schmolz. Nach Classen schmilzt das durch die Elektrolyse erhaltene reine Wismuth bei 264°.

Bei starker Hitze verdampft das geschmolzene Wismuth. Sein Siedepunkt ist nicht genau bestimmt. Nach Carnelley liegt er zwischen 1090 und 1450°.

Das Wismuth das das geringste Wärmeleitungsvermögen unter den Metallen. Dasselbe beträgt 18, wenn das Wärmeleitungsvermögen des Silbers zu 1000 angenommen wird.

Die specifische Wärme des Wismuths von 0° bis 100° wird durch Regnault zu 0,0308 angegeben.

Die lineare Ausdehnung des Wismuths durch die Wärme beträgt nach Calvert und Johnson von 0 bis 100° = 0,001341 ($^1/_{746}$) der Länge bei 0°.

Die Leitungsfähigkeit des Wismuths für den elektrischen Strom ist nach Matthiessen = 1,19 bei 13,8° C., wenn die des Silbers bei 0° zu 100 angenommen wird.

Das Wismuth besitzt den stärksten Diamagnetismus von allen Körpern.

Digitized by Google

Das Wismuth des Handels ist gewöhnlich durch fremde Körper (Silber, Blei, Kupfer, Arsen, Eisen, Nickel, Kobalt, Schwefel, manchmal auch durch Thallium und Tellur) verunreinigt, welche die gedachten physikalischen Eigenschaften beeinflussen.

Aus dem durch fremde Elemente verunreinigten Wismuth treten bei dem Uebergange aus dem geschmolzenen in den festen Zustand zahlreiche Kugeln von reinem oder im Falle der Anwesenheit von Blei und Silber von mit diesen Metallen legirtem Wismuth aus. Reines Wismuth zeigt diese Erscheinung nicht. Dieselbe beruht darauf, dass sich die Verbindungen des Wismuths mit den fremden Elementen ausser Blei und Silber bei dem Erstarren ausdehnen und hierbei das in Folge seines niedrigen Schmelzpunktes noch flüssige Wismuth bzw. die Legirungen desselben mit Blei und Silber aus der erstarrenden Masse herausdrängen. Diese Erscheinung ist beim Probenehmen des Wismuths zu beachten.

Die für die Gewinnung des Wismuths wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.

Das Wismuth verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht. Beim Erhitzen an derselben überzieht es sich kurz vor dem Schmelzen mit einer grauschwarzen Decke von Wismuthoxydul. Wird die Erhitzung bis zur Rothglut fortgesetzt, so bildet sich eine Haut von Wismuthoxyd, welche bei reinem Wismuth eine gelbe oder grüne Farbe, bei unreinem Wismuth eine violette oder blaue Farbe besitzt. Bei heller Rothglut verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Wismuthoxyd, welches letztere als gelber Rauch erscheint.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt luftfreies Wasser auf Wismuth nicht ein. Lufthaltiges Wasser dagegen greift es langsam an, indem es dasselbe in ein basisches Carbonat verwandelt.

Wasserdampf wird durch Wismuth erst in der Weissgluth langsam zersetzt.

Das Wismuth verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod.

Salpetersäure und Königswasser lösen das Wismuth mit Leichtigkeit auf. Verdünnte Schwefelsäure sowie kalte concentrirte Schwefelsäure greifen es nicht an. Dagegen wird es von heisser concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefliger Säure und unter Bildung von Wismuthsulfat aufgelöst. Verdünnte Salzsäure greift das Wismuth nicht an; heisse concentrirte Salzsäure löst es nur schwierig.

Aus den Lösungen seiner Salze wird das Wismuth durch Alkali- und Erdalkalimetalle, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Cadmium, Zinn, Kupfer und Blei metallisch ausgefällt.

Digitized by Google

Sauerstoff-Verbindungen des Wismuths.

Mit Sauerstoff bildet das Wismuth 4 Verbindungen, nämlich das Wismuthoxydul (Bi_2O_2), das Wismuthoxyd (Bi_2O_3), das wismuthsaure Wismuthoxyd oder Wismuthtetroxyd (Bi_2O_4) und das Wismuthsäure-Anhydrid (Bi_2O_5).

Das Wismuthoxydul oder Wismuthdioxyd (Bi_2O_2) wird als brauner voluminöser Niederschlag erhalten, wenn man ein Gemisch der Lösungen von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in verdünnte Kalilauge eingiesst.

Getrocknet und an der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wismuthoxyd.

Auf trockenem Wege erhält man Wismuthoxydul als ein grauschwarzes Pulver beim Erhitzen von metallischem Wismuth an der Luft bis nahe an seinen Schmelzpunkt. An feuchter Luft oxydirt sich dasselbe höher und geht beim Erhitzen an der Luft in gelbes Wismuthoxyd über.

Das Wismuthoxyd oder Wismuthtrioxyd (Bi_2O_3) erhält man durch Oxydation des Wismuths in der Glühhitze, durch Erhitzen von Wismuthnitrat und von Wismuthcarbonat, sowie durch Ausfällen von Wismuthhydroxyd aus einer Wismuthnitratlösung durch Kali- oder Natronlauge und darauf folgendes Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden.

Das Wismuthoxyd stellt ein gelbes, in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure lösliches Pulver dar. Dasselbe schmilzt in der Glühhitze zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche zu einer gelben, krystallinischen Masse, der sog. Wismuthglätte, erstarrt. Die Eigenschaft der Schmelzbarkeit hat das Wismuthoxyd mit dem Bleioxyd, der Bleiglätte, gemein. Es lässt sich daher auch das Wismuth in der nämlichen Weise vom Silber abtreiben wie das Blei. Da sich das Wismuth viel schwerer oxydirt als das Blei, so lässt sich das Blei wieder theilweise vom Wismuth abtreiben. Dagegen lässt sich das Wismuthoxyd viel leichter zu Metall reduciren als das Bleioxyd. Das geschmolzene Wismuthoxyd wird durch Blei zu Metall reducirt. Die Reduction des Wismuthoxydes zu Wismuth geschieht im Grossen durch Kohle. Das Wismuthoxyd zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Oxyde des Antimons. Zu den Säuren hat es eine verhältnissmässig geringe Verwandtschaft, da seine Salze durch grössere Mengen von Wasser unter Abscheidung basischer Salze zerlegt werden.

Das wismuthsaure Wismuthoxyd oder Wismuthtetroxyd (Bi_2O_4) entspricht dem Antimontetroxyd und lässt sich als ein Salz der Wismuthsäure, als $BiO \, . \, BiO_3$ betrachten.

Man erhält dasselbe durch Schmelzen von Wismuthoxyd mit Aetzkali an der Luft, durch Glühen von Wismuthoxyd, Aetzkali und chlorsaurem Kalium im Silbertiegel, sowie durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Wismuthoxyd mit Aetzkali und Chlor, bis die Masse eine gelbrothe Farbe annimmt. Bei weiter fortgesetztem Einleiten von Chlor in die Flüssigkeit bilden sich Verbindungen des wismuthsauren Alkalis

Digitized by Google

mit Wismuthsäure. Durch Digestion derselben mit verdünnter Salpetersäure und Auswaschen lässt sich die Wismuthsäure, $H Bi O_3$, ausscheiden.

Wismuthsäureanhydrid, $Bi_2 O_5$, erhält man durch Erhitzen der Wismuthsäure, $H Bi O_3$, auf 130° Bei stärkerem Erhitzen giebt das Wismuthsäure-Anhydrid wieder Sauerstoff ab. Durch Schwefelsäure und Salzsäure wird das Anhydrid unter Entbindung von Sauerstoff bzw. Chlor zerlegt.

Chlorverbindungen des Wismuths.

Mit Chlor bildet das Wismuth zwei Verbindungen, das Wismuthchlorür, $Bi_2 Cl_4$, und das Wismuthchlorid, $Bi Cl_3$.

Das Wismuthchlorür, $Bi_2 Cl_4$, erhält man durch Erhitzen von gepulvertem Wismuth mit Quecksilberchlorür oder durch Zusammenschmelzen von Wismuthchlorid und Wismuth. Dasselbe stellt eine schwarze Masse dar, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und durch Wasser und verdünnte Mineralsäuren zersetzt wird. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in flüchtiges Wismuthchlorid und in Wismuth.

Das Wismuthchlorid, $Bi Cl_3$, erhält man durch Erhitzen von Wismuth in Chlorgas, durch Erhitzen von gepulvertem Wismuth mit Quecksilberchlorid und durch Auflösen von Wismuthoxyd in Salzsäure. Dasselbe stellt eine weisse, an der Luft zerfliessende Masse dar, welche sich bei 427 bis 439° verflüchtigt. Durch Wasser wird es zersetzt. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Wasser wird der gesammte Wismuthgehalt als Oxychlorid ausgefällt nach der Gleichung

$$Bi Cl_3 + H_2 O = Bi O Cl + 2 H Cl.$$

Das Oxychlorid stellt ein blendend weisses Pulver dar, welches früher als Schminkweiss benutzt wurde. Durch eine Reihe von Metallen (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Cadmium, Zinn, Kupfer, Blei) wird das Wismuth aus seinen Chlorverbindungen metallisch ausgefällt.

Sauerstoffsalze des Wismuths.

Von den Sauerstoffsalzen des Wismuths sind das Wismuthsulfat und das Wismuthnitrat die wichtigsten.

Es existiren mehrere Verbindungen des Wismuths mit Schwefelsäure. Man stellt dieselben durch Auflösen von Wismuthoxyd in Schwefelsäure her. Wasser scheidet aus einigen dieser Verbindungen basisches Wismuthsulfat ab. Das Wismuthsulfat lässt sich durch Erhitzen nur unvollständig in Oxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegen.

Das Wismuthnitrat, $Bi(NO_3)_3$, erhält man durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure. Dasselbe bildet farblose Krystalle mit 5 Molecülen Krystallwasser. Durch Wasser wird aus der Lösung desselben basisches Wismuthnitrat ausgefällt, während saure Salze in Lösung bleiben.

Digitized by Google

Das basische Wismuthnitrat findet Anwendung als Heilmittel und als Schminke.

Aus den Lösungen seiner Sauerstoffsalze wird das Wismuth durch die oben angeführten Metalle als Metall ausgefällt.

Schwefelverbindungen des Wismuths.

Mit Schwefel bildet das Wismuth 2 Verbindungen, das Wismuthbisulfid (Bi_2S_2) und das Wismuthtrisulfid (Bi_2S_3).

Das Bisulfid (Bi_2S_2) erhält man mit Wasser verbunden durch Behandeln einer Wismuthoxydullösung bei Luftabschluss mit Schwefelwasserstoff. Dasselbe stellt in diesem Falle ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung $Bi_2S_2 + 2\,H_2O$ dar. Auf trockenem Wege lässt sich das Wismuthbisulfid durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth im Verhältniss der Atomgewichte herstellen. In starker Hitze zerfällt es in Dreifach-Schwefelwismuth und metallisches Wismuth.

Das Trisulfid (Bi_2S_3), welches sich in der Natur als Wismuthglanz findet, erhält man durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit einem Ueberschuss von Schwefel als eine bleigraue blätterige Masse. Auf nassem Wege erhält man es als schwarzbraunen Niederschlag durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von Wismuthoxydsalzen. Dasselbe ist in kochender concentrirter Salzsäure und in Salpetersäure löslich. Leitet man Wasserdampf über rothglühendes Schwefelwismuth, so erhält man nach Regnault Schwefelwasserstoff, Wismuthoxyd und eine geringe Menge von Wismuth. Beim Ueberleiten von Wasserstoff über rothglühendes Schwefelwismuth bildet sich Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von metallischem Wismuth. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich das Schwefelwismuth unter Entbindung von Schwefliger Säure in Wismuthoxyd und Wismuthsulfat. Das Wismuthsulfat wird durch Erhöhung der Temperatur nur unvollständig zerlegt. Man erhält daher als Product der oxydirenden Röstung von Schwefelwismuth stets ein Gemenge von Wismuthoxyd und Wismuthsulfat.

Mit metallischem Wismuth schmilzt das Schwefelwismuth in allen Verhältnissen zusammen. In sehr hohen Temperaturen soll sich der Schwefel fast vollständig verflüchtigen lassen.

Die Verbindungen des Wismuths mit Phosphor und Arsen zerfallen beim Erhitzen. Phosphorwismuth zerfällt vollständig in Phosphor und Wismuth. Aus dem Arsenwismuth lassen sich die letzten Theile von Arsen nur schwierig entfernen.

Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth legirt sich mit einer Reihe von Metallen und macht die betreffenden Legirungen leichtschmelzig. Die Legirungen, welche wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes technische Anwendung finden, sind die Legirungen von Newton, von Rose, von Lichtenberg, von Wood und von

Digitized by Google

Lipowitz. Die Bestandtheile und Schmelzpunkte derselben sind aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich.

Legirung von	Zusammensetzung				Schmelzpunkt
	Bi	Pb	Sn	Cd	
Newton	2	5	3	—	94,5°
Rose	2	1	1	—	93,75°
Lichtenberg	5	3	2	—	91,6°
Wood	4	2	1	1	71°
Lipowitz	15	8	4	3	60°

Dieselben finden Anwendung als Schnellloth (Lipowitz), zum Plombiren der Zähne, zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten und Münzen, sowie als Sicherheitsverschluss für Dampfkessel.

Das Zink nimmt nur 2,4 % Wismuth auf, während das Wismuth bis 14,3 % Zink aufnimmt. Antimon legirt sich mit dem Wismuth in allen Verhältnissen.

Wird eine Blei-Wismuth-Legirung an der Luft bei Rothglut erhitzt, so oxydirt sich zuerst das Blei und erst nach der Entfernung des Bleis das Wismuth. Man ist daher bei der Schmelzbarkeit des Bleioxyds in der Lage, das Blei vom Wismuth durch ein oxydirendes Schmelzen der betreffenden Legirung trennen zu können. Wird eine Blei-Wismuth-Legirung dem Pattinson-Prozess (siehe Bd. I, S. 511) unterworfen, so lässt sich das Wismuth in einer wismuthreichen Blei-Wismuth-Legirung ansammeln, während die Hauptmasse des Bleis wismuthfrei erhalten wird[1]).

Wird eine Blei-Wismuth-Silber-Legirung bzw. Blei-Wismuth-Gold-Legirung an der Luft bei Rothglut erhitzt, so oxydirt sich zuerst das Blei, dann das Wismuth. Ein geringer Theil des Wismuths bleibt beim Silber bzw. Gold.

Wird eine Blei-Silber-Wismuth-Legirung dem sog. Pattinson-Prozesse (siehe Bd. I, Seite 511) unterworfen, so folgt das Wismuth dem Silber in das Reichblei.

Aus Gold-Wismuth-Legirungen, in welchen das Gold nur in geringer Menge vorhanden ist, lässt sich das Gold durch Zink entfernen[2]). Ein kleiner Theil des Wismuths geht hierbei in die Zink-Gold-Legirung über.

Die Wismutherze.

Dasjenige Erz, welches die grösste Menge Wismuth liefert, ist das Gediegen Wismuth. Dasselbe findet sich in Europa im sächsischen Erzgebirge (Schneeberg, Johanngeorgenstadt, Schwarzenberg, Altenberg, Zinnwald), in Böhmen (Joachimsthal), Kärnthen (Lölling), Steiermark, Salzburg, im Banat (Cziklova), Schweden (Fahlun), Norwegen (Bleka),

[1]) Matthey, Proc. Royal Soc. Vol. XIII. p. 89.

[2]) Matthey l. c.

Digitized by Google

England (Redruth in Cornwall und Carrick Fell in Cumberland) und Schottland (Alva in Stirlingshire). Ausserhalb Europa findet es sich in den Ver. Staaten von Nord-Amerika (Utah), in Peru, Chile (San Antonio del Potrero Grande), in Australien (Queensland, Neu-Süd-Wales) und besonders in Bolivia · (Illimani, Tasna, Chorolque, Oruro, Guaina, Potosi, Sorata).

Wismuthocker (Bi_2O_3) mit 89,7 % Wismuth, gewöhnlich durch Eisen, Kupfer und Arsen verunreinigt, findet sich in Böhmen, Sibirien, Cornwall (St. Agnes), Frankreich (Meymac, Dep. Corrèze) und Bolivia. Dieses Mineral ist öfters mit Wismuthcarbonat und Wismuthhydroxyd gemengt. Das Carbonat des Wismuths bzw. ein Hydrocarbonat dieses Metalles findet sich selbständig in Cornwall, Frankreich (Meymac), Bolivia, in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Arizona) und Australien (Queensland).

Wismuthglanz oder Bismutin (Bi_2S_3) mit 81,25 % Wismuth findet sich in Cumberland, Cornwall, Sachsen, Schweden, Bolivia, den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Colorado) und Australien (Queensland).

Die übrigen Wismuth enthaltenden Mineralien sind ohne Bedeutung für die Gewinnung des Wismuths. Hierhin gehören: der Kupferwismuthglanz (Wittichenit), Silberwismuthglanz, Wismuthkobaltkies, Wismuthnickelkies, die Wismuthblende (Eulytin), das Tellurwismuth (Tetradymit), das Selen- und Schwefel-Tellur-Wismuth, das Nadelerz (Patrinit), das Wismuth-Silicat.

Wismuthhaltige Hütten-Erzeugnisse.

Das in geringer Menge in den verschiedensten Erzen enthaltene Wismuth concentrirt sich in gewissen Hütten-Erzeugnissen, welche letzteren daher gleichfalls ein Material für die Gewinnung des Wismuths bilden. Als solche Hüttenproducte sind zu nennen: Werkblei, Glätte, Heerd, Testasche, Nickel- und Kobaltspeisen.

Die Gewinnung des Wismuths.

Die Gewinnung des Wismuths geschieht auf trockenem Wege sowohl als auch unter Zuhülfenahme des nassen Weges. Der elektrometallurgische Weg ist zur Gewinnung des Wismuths aus Wismuth-Bleilegirungen vorgeschlagen worden, hat aber bis jetzt noch keine definitive Anwendung gefunden. Der bei Weitem grösste Theil des Wismuths wird zur Zeit auf den Blaufarbenwerken zu Oberschlema und Pfannenstiel im Königreich Sachsen, welche hauptsächlich Erze von Schneeberg und Erze aus Oesterreich-Ungarn verarbeiten, und auf den Werken von Johnson, Matthey & Co. bei London, welche hauptsächlich australische und südamerikanische Erze verarbeiten, auf trockenem Wege gewonnen.

Digitized by Google

Den trockenen Weg wird man grundsätzlich bei Erzen von hohem Wismuthgehalt und bei Erzen, welche das Wismuth in gediegenem Zustande enthalten, anwenden.

Den nassen Weg wendet man zur Gewinnung des Wismuths aus einer Reihe wismuthhaltiger Hütten-Erzeugnisse, aus armen oxydischen Wismutherzen, sowie zur Gewinnung bzw. Entfernung des Wismuths aus Erzen, welche dasselbe als Nebenbestandtheil enthalten (wismuthhaltige Zinnerze), an.

Das auf trockenem und nassem Wege gewonnene Wismuth ist in den meisten Fällen durch eine Reihe fremder Elemente verunreinigt, welche seine Verwendung für gewisse Zwecke, besonders zur Herstellung pharmazeutischer Präparate beeinträchtigen. Dasselbe wird desshalb noch einem Raffinirprozesse unterworfen.

Die Gewinnung des Wismuths auf trockenem Wege.

Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen ist je nach der Zusammensetzung derselben ermöglicht durch den niedrigen Schmelzpunkt des Metalles, durch die Zerlegbarkeit des Schwefelwismuths mit Hülfe von Eisen, durch die Ueberführbarkeit des Schwefelwismuths in ein Gemenge von Wismuthsulfat und Wismuthoxyd mit Hülfe einer oxydirenden Röstung, durch die Reducirbarkeit des Wismuthoxyds mit Hülfe von Kohle, durch die schwierige Oxydirbarkeit des Wismuths an der Luft in höherer Temperatur.

In Folge der niedrigen Schmelztemperatur des Wismuths (270°) lässt sich dasselbe durch einen einfachen Schmelzprozess von den dasselbe begleitenden Mineralien und sonstigen Gemengtheilen trennen. Der Schmelzprozess kann sowohl in einem Aussaigern des Wismuths aus den dasselbe begleitenden Mineralien als auch in einem Schmelzen des Wismuths unter Verflüssigung bzw. Verschlackung der Gemengtheile desselben bestehen.

Aus dem Wismuthoxyd gewinnt man das Wismuth durch ein reducirendes Schmelzen mit Kohle unter Verschlackung der Gemengtheile desselben.

Aus dem Schwefelwismuth lässt sich das Wismuth sowohl durch eine oxydirende Röstung und ein darauf folgendes reducirendes Schmelzen mit Kohle, als auch durch Zusammenschmelzen mit Eisen unter Bildung von Schwefeleisen und Ausscheidung des Metalles gewinnen.

Aus Legirungen mit Blei lässt sich das Wismuth durch ein oxydirendes Schmelzen (Abtreiben) der Legirung bis zur Entfernung des Bleis in der Form von Bleiglätte gewinnen.

Aus Legirungen mit Edelmetallen lässt sich das Wismuth durch oxydirendes Schmelzen derselben und Reduction des hierbei erhaltenen Wismuthoxyds mit Kohle gewinnen.

Digitized by Google

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen,
2. die Gewinnung des Wismuths aus Hütten-Erzeugnissen.

1. Die Gewinnung des Wismuths auf trockenem Wege aus Erzen.

Hierbei haben wir zu unterscheiden:

a) Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen, welche dasselbe in gediegenem Zustande enthalten.
b) Die Gewinnung des Wismuths aus Wismuthglanz.
c) Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen, welche dasselbe im oxydischen oder gesäuerten Zustande enthalten.

a) Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen, welche dasselbe im gediegenen Zustande enthalten.

Aus gediegen Wismuth enthaltenden Erzen kann das Wismuth sowohl durch einen Saigerprozess als auch durch Schmelzprozesse, bei welchen eine vollständige Verflüssigung der erhitzten Massen eintritt, abgeschieden werden.

Der Saigerprozess hat den Nachtheil, dass das Wismuth nur unvollständig durch denselben ausgebracht wird, und dass das in anderen Verbindungen (als Oxyd, Schwefelmetall, Sauerstoffsalz), welche häufig dem gediegenen Wismuth beigemengt sind, enthaltene Wismuth überhaupt nicht ausgebracht wird und in den Rückständen verbleibt.

Die eigentlichen Schmelzprozesse dagegen haben nicht nur (in Folge der Verflüssigung der sämmtlichen erhitzten Massen) ein bei Weitem besseres Ausbringen aus dem gediegenen Wismuth, sondern gestatten auch durch die Möglichkeit des Zuschlages von entschwefelnden oder reducirenden Körpern zu den Erzen die gleichzeitige Gewinnung des Wismuths aus neben dem gediegen Wismuth in den Erzen enthaltenen Schwefelverbindungen, Oxyden und Sauerstoffsalzen desselben.

Man wird daher der Gewinnung des Wismuths durch Aussaigerung die Gewinnung desselben durch vollständige Schmelzprozesse vorziehen. Die Saigerprozesse, welche früher häufig angewendet wurden, sind daher auch gegenwärtig überall durch vollständige Schmelzprozesse ersetzt worden.

Die Gewinnung des Wismuths durch Saigern.

Die Gewinnung des Wismuths durch Saigern stand früher im Königreich Sachsen in Anwendung.

Dieselbe geschieht in geneigten Röhren aus Gusseisen. An dem unteren Ende derselben fliesst das Wismuth aus, sobald es seine Schmelztemperatur erreicht hat, während die schwerer schmelzbaren Gemengtheile zurückbleiben.

Digitized by Google

Die älteren Saigeröfen sind von Plattner angegeben und später von Günther in zweckentsprechender Weise abgeändert worden.

Der Plattner'sche Ofen (und zwar die Hälfte eines solchen Ofens) ist in Figur 273 dargestellt. r ist der Rost, E der Heizraum; ff sind Essen. s s sind die geneigt liegenden, aus Gusseisen hergestellten Saigerröhren. Dieselben, 11 an der Zahl, liegen in 2 Reihen übereinander. Sie sind je 1,26 m lang, 25 bis 30 cm hoch und 15 bis 20 cm weit. Jede Röhre fasst bis 15 kg Erz. Das Beschicken derselben geschieht durch das obere Ende, welches während des Betriebes durch einen Blechdeckel verschlossen gehalten wird. Das ausgesaigerte Wismuth fliesst aus den Röhren durch je eine am unteren Ende derselben angebrachte Oeffnung o,

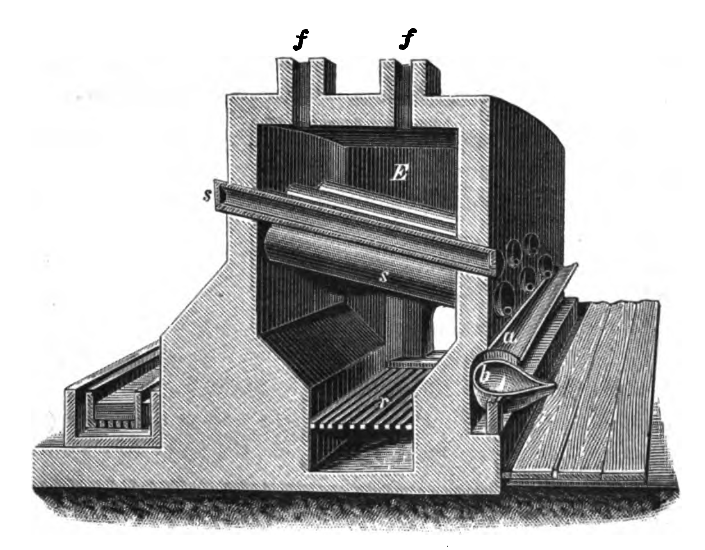


Fig. 273.

in zwei nach der Mitte des Ofens zu geneigten Rinnen a, welche in einen geheizten beweglichen Kessel b münden. Unter die Schnauze des Kessels werden auf Wagen stehende Pfannen gefahren, in welche das in dem ersteren angesammelte flüssige Wismuth entleert wird. Die Rückstände von der Saigerung werden am hinteren Ende der Röhren ausgezogen und fallen in einen mit durchlöchertem Boden versehenen, mit Wasser gefüllten Kasten, welcher sich aus einem ihn umgebenden Kasten herausheben lässt. Man lässt sie in Wasser fallen, damit sie rasch erkalten, und die unmittelbar nach dem Ausziehen erfolgende Besetzung der Röhren mit frischem Erz nicht hindern.

In einem derartigen Ofen wurden zu Schneeberg in Sachsen[1]) wis-

[1]) Plattner, Hüttenkunde, S. 23.

Digitized by Google

muthhaltige Kobalt- und Nickelerze mit bis 12 % Wismuthgehalt gesaigert. Der Einsatz einer Röhre betrug 10 bis 14 kg. Die Saigerung desselben erforderte 15 bis 20 Minuten. Der Brennstoffverbrauch für einen Ofen betrug 16,7 cbm Scheitholz in 24 Stunden. Die Rückstände enthielten noch $^1/_3$ des Wismuthgehaltes der Erze und wurden auf eine wismuthhaltige Speise verschmolzen, aus welcher noch ein Theil Wismuth durch Saigerung derselben auf Saigerheerden (s. Allgem. Hüttenk., S. 330) gewonnen wurde.

Der von Günther abgeänderte Saigerofen ist in Fig. 274 dargestellt[1]). Derselbe gestattet ein bequemeres Entleeren der Rückstände als der

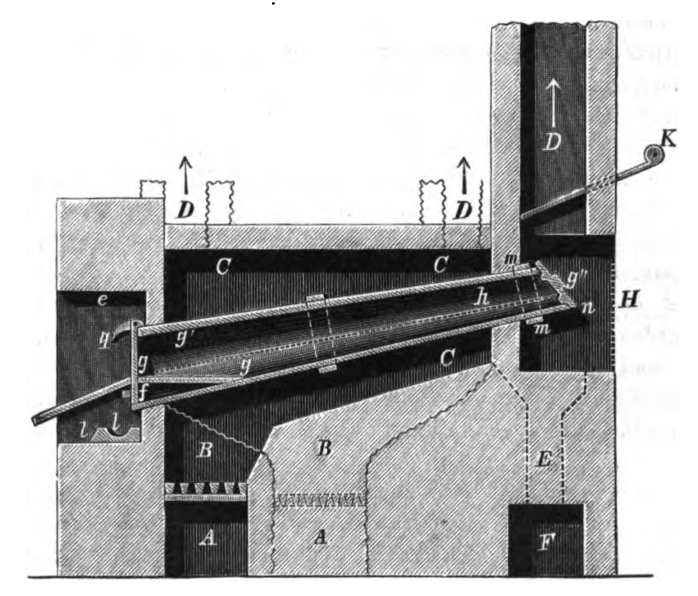


Fig. 274.

Plattner-Ofen. Die Röhren besitzen in ihrem unteren Theile einen aus 7 gusseisernen Roststäben zusammengesetzten Rost g g, auf welchem das Erz ruht. Das Laden der Röhren geschieht durch das obere Ende der Röhren nach Wegnahme des Deckels n n. Durch die in der Rostfeuerung B erzeugte Hitze wird das Wismuth verflüssigt und gelangt durch die Zwischenräume des Rostes g g zu der Oeffnung f, durch welche es in vor derselben aufgestellte eiserne Barrenformen l fliesst. Das Ausräumen der Rückstände geschieht am unteren Ende der Röhre. Man hebt zu diesem Zwecke den in einem Scharnier q beweglichen Deckel auf und zieht die Rückstände über den Rost und eine vor demselben liegende Eisenplatte aus.

1) Kerl, Metallhüttenkunde, S. 530.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Wismuths durch vollständige Schmelzprozesse.

Für die Gewinnung des Wismuths durch vollständige Schmelzprozesse wendet man grundsätzlich Gefässöfen an. Schachtöfen haben sich nicht bewährt, weil das Wismuth die Wände derselben rasch zerstört, in Folge seiner Dünnflüssigkeit in das Ofengemäuer eindringt und in erheblichem Maasse verschlackt wird.

Ob Flammöfen zur Gewinnung des Wismuths aus „Gediegen Wismuth“ führenden Erzen Anwendung gefunden haben, ist dem Verfasser nicht bekannt geworden.

Enthalten die „Gediegen Wismuth“ führenden Erze Kobalt und Nickel, an Arsen und Schwefel gebunden, sowie Schwefelwismuth, so lässt man dem Schmelzprozesse eine Röstung der Erze vorausgehen, um den Schwefel und einen Theil des Arsens zu entfernen.

Beim Schmelzen setzt man zur weiteren Zerlegung des Schwefelwismuths Eisen, zur Reduction von Wismuthoxyd Kohle, sowie zur Verschlackung erdiger Bestandtheile je nach der Natur derselben Soda, Feldspath, Kalk, Quarz und Schlacken zu.

Auf den Blaufarbenwerken in Sachsen (Oberschlemma bei Schneeberg) werden kobalt- und nickelhaltige Wismutherze zur Entfernung von Schwefel und Arsen zuerst geröstet und dann in den Häfen des Smalteofens mit Kohle, Eisen und Schlacken verschmolzen. Man erhält neben Wismuth eine aus Arsen, Eisen, Nickel und Kobalt bestehende Speise und Schlacke.

Die geschmolzenen Massen werden in eiserne Kessel gegossen, in welchen sich zu unterst das Wismuth, darüber die Speise und zu oberst die Schlacke absondert. Nach dem Erstarren von Speise und Schlacke wird das Wismuth, welches in Folge seines niedrigen Schmelzpunktes flüssig bleibt, durch Abstechen von den erstarrten Körpern getrennt.

Zu Joachimsthal in Böhmen wurden früher Blei, Nickel, Kobalt, Uran, Silber, Eisen, Arsen, Schwefel und Erden enthaltende Wismutherze mit einem durchschnittlichen Wismuthgehalte von 10 % im zerkleinerten Zustande mit Soda (15 bis 50 %), Kalk (5 %), Flussspath (5 %) und Eisendrehspähnen (28 %) in hessischen Tiegeln unter einer Sodadecke (5 % vom Gewicht der Erze) bei Einsätzen von 50 kg geschmolzen. Das Schmelzen geschah in einem Windofen bei Holzkohlenfeuerung. Die sich bildende Schlacke wurde zeitweise entfernt, worauf eine entsprechende Menge neuer Beschickung nachgetragen wurde. Man erhielt Schlacke, Wismuth und Speise. In 24 Stunden wurden 100 bis 150 kg Erz verschmolzen. Die Haltbarkeit des Tiegels betrug nur 3 bis 4 Tage. Später liess man dem Schmelzprozesse eine Röstung vorangehen, indem man die Erze in Mengen von 200 bis 500 kg 4 bis 6 Stunden lang in mit Braunkohlen gefeuerten Flammöfen oxydirend röstete. Wenn die Schlacke so

Digitized by Google

weit abgeschöpft war, dass der ganze Tiegelinhalt aus Wismuth und Speise bestand, wurde derselbe in conische Eisenformen entleert, in welchen sich das Wismuth als König auf den Boden setzte. Das Wismuth wurde nach dem Erstarren von der Speise abgeschlagen und von anhängender Speise und sonstigen schwerschmelzbaren Verunreinigungen durch Saigern in eisernen Röhren getrennt. Das Wismuth war bleihaltig und wurde von dem Blei durch Abtreiben des letzteren geschieden. Die Schlacke nahm das Uran auf und wurde auf Verbindungen dieses Metalles verarbeitet.

Seit dem Jahre 1868 werden die Joachimsthaler Erze auf den sächsischen Hüttenwerken verarbeitet.

b) Die Gewinnung des Wismuths aus Wismuthglanz.

Der Wismuthglanz findet sich gewöhnlich dem Gediegen Wismuth beigemengt. Nur selten kommt er in solchen Mengen vor, dass er den Gegenstand einer besonderen Verhüttung auf Wismuth bildet. Das letztere ist der Fall mit dem in Bolivia gewonnenen Wismuthglanz.

Findet er sich dem Gediegen Wismuth beigemengt, so werden die betreffenden Erze direct oder nach vorgängiger Röstung mit einer gewissen Menge Eisen verschmolzen, wie es bei der Gewinnung des Wismuths aus Gediegen Wismuth enthaltenden Erzen (Schneeberg, Joachimsthal) dargelegt worden ist.

Die nur Wismuthglanz enthaltenden Erze können sowohl geröstet und dann mit Kohle geschmolzen als auch ungeröstet durch Zusammenschmelzen mit Eisen zerlegt werden. In dem einen Falle sind die chemischen Vorgänge die nämlichen wie bei der Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz durch die Röst- und Reductionsarbeit, in dem andern Falle wie bei der Gewinnung dieses Metalles durch die Niederschlagsarbeit. Zu bemerken ist, dass bei der Röstung des Schwefelwismuths stets eine gewisse Menge Wismuthsulfat gebildet wird. Dieses Salz lässt sich durch Erhöhung der Temperatur nur unvollkommen zerlegen, so dass in der Schmelzbeschickung stets eine gewisse Menge desselben enthalten ist. Das letztere wird zu Schwefelwismuth reducirt, welches in den Stein oder, falls nur sehr geringe Mengen von Stein entstehen, mit diesem in die Schlacke übergeht.

Enthalten die Erze grössere Mengen von Gangarten, so kann der Wismuthglanz durch einen einfachen Schmelzprozess ohne Eisenzuschlag von denselben getrennt werden.

Ueber die Gewinnung des Wismuths aus bolivianischem Wismuthglanz, welcher gegenwärtig in England verschmolzen wird, hat Valenciennes[1]) Versuche gemacht. Die in Bolivia in grosser Menge vorkommenden Erze sind ein Gemenge von Schwefelverbindungen des Wismuths,

[1]) Note rélative à la métallurgie du Bismuth. Bulletin de la Société chimique 1874.

Digitized by Google

Kupfers, Eisens, Antimons und Bleis mit geringen Mengen von Schwefelsilber. Der Wismuthgehalt derselben schwankt zwischen 15 und 30 %.

Als beste Methode für die Verarbeitung derselben erwies sich die Röst- und Reductionsarbeit. Die zerkleinerten Erze wurden in einem Flammofen unter häufigem Durchkrählen und unter zeitweisem Einmengen von zerkleinerter Kohle 24 Stunden lang geröstet und dann in Schmelzflammöfen reducirend geschmolzen. Das Röstgut wurde mit 3 % Kohle, mit Kalk, Soda und Flussspath beschickt. Man schmolz zur Beschleunigung der Reduction die zwei ersten Stunden mit reducirender Flamme bei Rothglut und erhöhte dann die Temperatur bis zur Weissglut. Der Prozess war zu Ende, sobald die Massen im Ofen vollkommen flüssig geworden waren.

Ausser metallischem Wismuth erhielt man einen wismuthhaltigen Kupferstein und Schlacke. Die geschmolzenen Massen wurden am tiefsten Punkte des Heerdes abgestochen und flossen in vor den Ofen gestellte eiserne, kegelförmige Formen, in welchen sie sich nach ihren specifischen Gewichten trennten. Zu unterst sammelte sich das metallische Wismuth an, darüber der wismuthhaltige Kupferstein und zu oberst die Schlacke, welche hauptsächlich aus Eisensilicat bestand.

Das metallische Wismuth enthielt noch Blei, Antimon und Kupfer und bedurfte vor der Verwendung zu pharmazeutischen Zwecken einer Reinigung.

Der wismuthhaltige Kupferstein enthielt 5 bis 8 % Wismuth. Derselbe wurde zerkleinert, geröstet und dann in der nämlichen Weise verschmolzen wie das geröstete Erz. Man erhielt metallisches Wismuth und einen Kupferstein, welcher noch 2 bis 3 % Wismuth zurückhielt. Aus dem letzteren konnte man auf trockenem Wege kein reines Wismuth mehr gewinnen, weil man stets eine Legirung von Kupfer und Wismuth erhielt. Das Ausziehen des Wismuths aus diesem Stein liess sich nur unter Zuhülfenahme des nassen Weges bewirken.

Die Niederschlagsarbeit im Flammofen hat Valenciennes[1]) versuchsweise bei Erzen der gedachten Art angewendet, aus welchen die Gangarten durch eine vorgängige Schmelzung entfernt worden waren. Die so vorbereiteten, nur aus Schwefelmetallen des Wismuths, Eisens und Kupfers bestehenden Erze wurden zerkleinert, mit 12 % Eisendrehspähnen, 30 % Schlacke und einer gewissen Menge Soda beschickt und dann im Flammofen geschmolzen. Nach 4stündigem, bis zur Weissglut gesteigertem Erhitzen waren die Massen vollkommen flüssig und wurden in gusseiserne Formen von conischer Gestalt abgestochen. Man erhielt metallisches Wismuth, einen aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehenden Stein und Schlacken. Das Wismuth enthielt weniger Kupfer als das durch den Röst- und Reductionsprozess erhaltene Metall, war aber antimonhaltig.

---

[1]) l. c.

Digitized by Google

Dieser Prozess verlief gut und viel schneller als der Röst- und Reductionsprozess, hatte aber den grossen Nachtheil, dass das Schwefeleisen den Heerd des Flammofens sehr schnell zerstörte. In Folge dessen ist er aufgegeben worden.

c) Die Gewinnung des Wismuths aus Erzen, welche dasselbe im oxydischen oder gesäuerten Zustande enthalten.

Oxydische und gesäuerte Wismutherze finden sich nur ausnahmsweise in solcher Menge, dass sie selbstständig auf Wismuth verarbeitet werden. Sie sind in der Regel dem Gediegen Wismuth beigemengt und werden dann gleichzeitig mit demselben verarbeitet.

Oxydische und gesäuerte Wismutherze wird man mit Kohlen gemengt einem reducirenden Schmelzen in Gefässöfen (Tiegeln) oder Flammöfen unterwerfen. Schachtöfen dürften wegen erheblicher Wismuthverluste durch Verschlackung und Verflüchtigung nicht zu empfehlen sein.

Zu Meymac in Frankreich (Dep. Corrèze) haben sich grössere Mengen eines Wismuthhydrocarbonats gefunden; dieselben sind aber unter Zuhülfenahme des nassen Weges verarbeitet worden.

Enthalten die Gediegen Wismuth führenden Erze auch Wismuth im gesäuerten oder oxydischen Zustande, so setzt man denselben beim Verschmelzen eine entsprechende Menge Kohle zur Reduction des Wismuthoxyds zu. Kohlensäure und Wasser werden aus den entsprechenden Verbindungen durch die Hitze ausgetrieben.

Die Gewinnung des Wismuths auf trockenem Wege aus Hütten-Erzeugnissen.

Aus wismuthhaltigen Hütten-Erzeugnissen wird das Wismuth gegenwärtig meistens unter Zuhülfenahme des nassen Weges gewonnen. Bei der Gewinnung des Wismuths auf trockenem Wege haben wir zu unterscheiden

a) die Gewinnung aus Steinen,
b) die Gewinnung aus Legirungen.

Die Gewinnung des Wismuths aus Steinen.

Aus Steinen gewinnt man das Wismuth nach den Grundsätzen der Röst- und Reductionsarbeit. Der Stein wird zerkleinert, in Flammöfen bis zur Ueberführung des Schwefelwismuths in Wismuthoxyd und Wismuthsulfat geröstet und dann unter Zusatz von Kohle und von geeigneten Zuschlägen in Flammöfen oder Gefässöfen verschmolzen. Man erhält metallisches Wismuth und beim Vorhandensein von Kupfer im Stein einen wismuthhaltigen Kupferstein sowie eine eisenhaltige Schlacke. Da es nicht gelingt, das bei der Röstung gebildete Wismuthsulfat durch Steigerung der Temperatur vollständig zu zersetzen, so wird bei dem Reductions-

Digitized by Google

prozess stets eine gewisse Menge von Schwefelwismuth rückgebildet, welche in den Stein übergeht. Bildet sich Stein nur in geringer Menge, so wird derselbe nebst dem Schwefelwismuth von der Schlacke aufgenommen.

Die reine Niederschlagsarbeit ist für Stein nicht zu empfehlen, besonders dann nicht, wenn er nur verhältnissmässig geringe Mengen von Wismuth enthält.

Den bei der Verhüttung der bolivianischen Erze gefallenen Stein hat man, wie oben dargelegt ist, nach den Grundsätzen der Röst- und Reductionsarbeit zu Gute gemacht.

Die Gewinnung des Wismuths aus Legirungen.

Legirungen, aus welchen Wismuth auf trockenem Wege gewonnen werden kann, beziehungsweise früher gewonnen wurde, sind Blei-Wismuth-Legirungen, sowie Legirungen des Wismuths mit Blei und Edelmetallen.

Beim oxydirenden Schmelzen einer Blei-Wismuth-Legirung oxydirt sich zuerst das Blei. Die Oxydation des Wismuths beginnt erst, wenn das Blei zum grössten Theile entfernt ist. Man kann daher den Abtreibeprozess einer Blei-Wismuth-Legirung so leiten, dass man zuerst Bleiglätte, dann wismuthhaltige Bleiglätte und schliesslich (bei rechtzeitiger Unterbrechung der Oxydation) metallisches Wismuth erhält.

Ein derartiger Abtreibeprozess zur Gewinnung des Wismuths wurde früher zu Joachimsthal in Böhmen angewendet. Man trieb daselbst Blei-Wismuth in Mengen von 200 bis 250 kg ab und erhielt zuerst wismuthfreie Glätte, welche zur Bleiarbeit ging, dann eine wismuthhaltige braune Glätte und schliesslich eine bleifreie schwarze Wismuthglätte, bei deren Erscheinen das nun bleifreie metallische Wismuth in gusseiserne Stechheerde abgestochen wurde. — Die wismuthhaltige Bleiglätte wurde mit dem wismuthhaltigen Treibheerd unter Zusatz von Quarz, Flussspath und Eisendrehspähnen in Tiegeln auf Blei-Wismuth verschmolzen, welche Legirung wieder in der beschriebenen Weise dem Abtreiben unterworfen wurde. Die bleifreie Wismuthglätte wurde unter einer Kochsalzdecke mit Quarz, Kalk und Eisendrehspähnen auf Wismuth verschmolzen.

Aus wismuthhaltigem Werkblei gewinnt man beim Abtreibeprozess in dem letzten Stadium der Glätteperiode eine wismuthhaltige Glätte. Beim reducirenden Schmelzen dieser Glätte erhält man ein noch Silber enthaltendes Wismuth-Blei. Durch Abtreiben desselben erhält man ausser withmuthfreier Glätte und Blicksilber eine an Wismuth noch mehr angereicherte Glätte. Die letztere kann wiederum reducirt und das erhaltene Wismuth-Silber-Blei kann wiederum abgetrieben werden. Bei der Reduction der nun erfolgenden Wismuthglätte wird man ein blei- und silberhaltiges Wismuth erhalten. Man verarbeitet desshalb gegenwärtig die an Wismuth hinreichend angereicherte silberhaltige Glätte auf nassem Wege.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Wismuths unter Zuhülfenahme des nassen Weges.

Unter Zuhülfenahme des nassen Weges gewinnt man Wismuth aus Erzen, welche das Metall als Carbonat oder Oxyd enthalten und besonders aus Hütten-Erzeugnissen, in welchen sich das Wismuth im Zustande des Oxyds oder der Legirung befindet.

Die Auflösung des Wismuths geschieht, wenn es als Oxyd vorhanden ist, gewöhnlich durch Salzsäure (seltener durch die bei Weitem theurere Salpetersäure), wenn es als Metall oder Legirung vorhanden ist, durch Königswasser oder heisse concentrirte Schwefelsäure.

Aus den Lösungen wird das Wismuth entweder direct als Metall oder als basisches Salz niedergeschlagen. Als Metall fällt man es gewöhnlich durch Eisen. Es kann auch durch Blei, Zink, Zinn, Mangan, Nickel, Cadmium oder Kupfer ausgefällt werden. Als basisches Salz wird es aus Lösungen des Chlorwismuths durch Verdünnen derselben mit Wasser niedergeschlagen, wobei es sich als Oxychlorid ausscheidet.

Aus dem basischen Chlorwismuth (Oxychlorid) lässt sich das Wismuth sowohl durch Schmelzen mit Kalk und Holzkohle als auch durch Behandeln des feuchten Salzes mit Eisen (oder Zink) gewinnen. Der Zusatz von Kalk bei der Verarbeitung des Oxychlorids auf trockenem Wege ist zur Bindung des Chlors erforderlich. Der Kalk kann sowohl im gelöschten als im ungelöschten Zustande angewendet werden.

Das auf nassem Wege metallisch ausgeschiedene Wismuth wird in Graphit- oder Eisentiegeln, erforderlichen Falles unter Zuschlag von alkalischen Flussmitteln geschmolzen.

Gewinnung des Wismuths auf nassem Wege aus Erzen.

Der nasse Weg hat Anwendung gefunden auf oxydische Wismutherze zu Meymac, Dep. de la Corrèze in Frankreich und auf geröstete wismuthhaltige Zinnerze zu Altenberg in Sachsen.

Das zu Meymac verhüttete Erz[1]) ist ein Hydrocarbonat des Wismuths in quarziger Gangart. In geringer Menge enthält dasselbe Arsen, Antimon, Blei, Eisen und Kalk. Das zerkleinerte Erz wird in irdenen Gefässen einer dreimaligen Behandlung mit Salzsäure unter schwachem Erwärmen und unter beständigem Umrühren der Massen unterworfen. Man lässt die frische Salzsäure auf das nahezu erschöpfte Erz und die nahezu gesättigte Salzsäure auf das frische Erz einwirken und erhält so gesättigte Lösungen unter vollständiger Erschöpfung des Erzes an Wismuth.

Aus der Lösung wird das Wismuth in Gestalt eines schwarzen Pul-

[1]) Carnot. Découverte d'un gisement de bismuth en France. Bullet. de la société chimique 1874.

Digitized by Google

vers durch Eisenstäbe ausgefällt. Unmittelbar nach der Fällung wird es von der Flüssigkeit getrennt, mit reinem Wasser ausgewaschen, in Leinenbeuteln gepresst, getrocknet und schliesslich in Graphittiegeln unter einer Kohlendecke geschmolzen, worauf es in gusseiserne Formen gegossen wird.

Zu Altenberg in Sachsen entfernt man aus gerösteten wismuthhaltigen Zinnerzen das durch die Röstung gebildete Wismuthoxyd durch Behandeln derselben mit Salzsäure. Aus der so erhaltenen Lösung schlägt man durch Wasser basisches Chlorwismuth nieder. Das letztere wird auf metallisches Wismuth verarbeitet. Die Art und Weise der Herstellung des metallischen Wismuths findet sich in der Litteratur nicht angegeben.

Gewinnung des Wismuths auf nassem Wege aus Hütten-Erzeugnissen.

Von den Hütten-Erzeugnissen liefern durch andere Körper verunreinigte Wismuthglätten sowie wismuthhaltige Bleiglätten und wismuthhaltiger Heerd, wie sie beim Abtreiben von Blei-Wismuth-Silber-Legirungen erhalten werden, das Hauptmaterial für die Wismuthgewinnung auf nassem Wege.

Auch hat man versucht, Blei-Wismuth-Silber-Legirungen direct auf nassem Wege zu verarbeiten.

Beim Abtreiben von wismuthhaltigem Werkblei erhält man zuerst eine wismuthfreie Bleiglätte. Im weiteren Verlaufe des Treibens oxydirt sich auch das Wismuth und geht in die Glätte über. Die letzten Theile der Glätte fallen wismuthreich aus. Eine geringe Menge des Wismuths verbleibt beim Silber. Durch Verschmelzen der letzten wismuth- und zugleich silberhaltigen Glätten in Schachtöfen mit Kohle kann man das Wismuth in dem hierbei fallenden Werkblei concentriren und durch Abtreiben desselben eine an Wismuth noch weiter angereicherte Glätte erzielen.

Auf einfache Weise lässt sich eine withmuthreiche Glätte aus nicht zu silberarmem Blei auch dadurch erzielen, dass man den Treibprozess nicht bis zu dem Blicken des Silbers fortsetzt, sondern denselben unterbricht, wenn sich der Silbergehalt des Werkbleis bis gegen 80% angereichert hat. (Treiben bis zum Schwarzblick s. Bd. I, Seite 592).

In diesem Falle concentrirt sich das Wismuth in der erhaltenen Blei-Silber-Legirung und geht beim Abtreiben derselben bzw. bei dem sich daran anschliessenden Feinbrennen des Blicksilbers in einem kleinen Treibofen in die Glätte und theilweise auch in den Heerd über. Glätte und Heerd sind so reich an Wismuth, dass sie direct dem nassen Wege der Wismuthgewinnung unterworfen werden können.

Zu Freiberg in Sachsen zerlegt man silberhaltiges Blei, welches geringe Mengen von Wismuth enthält, durch den Pattinson-Prozess in silberreiches (2% Silbergehalt) wismuthhaltiges Blei und in silberarmes (0,10% Silbergehalt) wismuthfreies Blei, welches. letztere der Zinkentsilberung unterworfen wird.

Digitized by Google

Das wismuthhaltige Blei wird in deutschen Treiböfen bis auf 80% Silbergehalt angereichert und dann im Silber-Raffinirofen, einem kleinen Flammofen mit Mergelsohle, in Mengen von 0,90 bis 1,20 t auf Feinsilber verarbeitet. Hierbei werden Blei und Wismuth oxydirt. Die Oxyde werden theils vom Mergelheerde aufgesaugt, theils fliessen sie als Wismuthglätte ab.

Glätte und Heerd, welche zwischen 5 und 20% Wismuth enthalten, werden fein gepocht und dann in Töpfen aus Steinzeug von 0,78 m Höhe und 0,9 m Durchmesser mit Salzsäure behandelt. Der Einsatz eines Topfes beträgt 50 kg wismuthhaltiges Material. Man fügt demselben 65 bis 70 kg Salzsäure und 10 kg Wasser zu und unterstützt die Wirkung der Säure durch gelindes Erwärmen und öfteres Umrühren der Massen. Nach sechs Stunden ist das Wismuthoxyd nebst einem geringen Theile Bleioxyd gelöst. Der verbliebene Rückstand besteht aus Chlorblei und Silber. Man setzt nun noch so viel Wasser zu, bis sich eine Trübung der Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung von basischem Chlorwismuth zeigt, lässt darauf die Flüssigkeit (während 7 Stunden) sich klären und zieht sie dann mit Hülfe von Bleihebern in Holzbottiche (von 1,88 m Höhe und 1,57 m Durchmesser), in welchen sie mit einer solchen Menge Wasser versetzt wird, dass sich das gesammte Wismuth als basisches Chlorwismuth niederschlägt. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, lässt man die über demselben stehende Flüssigkeit zuerst in einen Klärbehälter und dann in einen Sumpf fliessen, in welchem das in derselben enthaltene Kupfer durch Eisen niedergeschlagen wird. Der Niederschlag vom bas. Chlorwismuth wird zur Entfernung eines Theiles des Chlorbleies in einem mit Leinwandfilter versehenen Holzbottich mit Wasser ausgewaschen. Alsdann wird er zur Entfernung weiterer Antheile von Chlorblei in Salzsäure gelöst. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wird das Wismuth wieder als Oxychlorid niedergeschlagen. Das letztere wird zur Entfernung noch in demselben verbliebener Antheile von Chlorblei wiederum mit Salzsäure behandelt. Aus der erhaltenen Lösung schlägt man mit Hülfe von Wasser wieder Wismuthoxychlorid nieder. Das letztere wird filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und dann mit Kalk und Holzkohle oder mit Soda, Glas und Holzkohle in einem gusseisernen Tiegel, welcher in einen mit Koks geheizten Windofen eingesetzt wird, auf Wismuth und Schlacke verschmolzen. Der mit einem Fuss versehene gusseiserne Tiegel ist 500 mm i. L. hoch und hat 300 mm i. L. obere Weite. Man besetzt denselben mit 13 bis 20 kg Wismuthsalz, 16% ungelöschtem Kalk und 6% feiner Holzkohle. Sobald die Massen in ruhigem Fluss sind, schöpft man die Schlacken ab und giesst dann das Wismuth in Formen. Das letztere wird, nochmals umgeschmolzen. Es enthält dann noch 0,3 bis 0,4% Blei und 0,025% Silber.

Die Rückstände, welche beim Behandeln der Wismuthglätte des Heerdes sowie der verschiedenen Wismuthoxychloridniederschläge mit

Digitized by Google

Salzsäure verbleiben, werden mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann beim Verschmelzen blei- und silberhaltiger Geschicke auf Werkblei zugesetzt[1]).

Auf der Hütte zu St. Andreasberg im Oberharz stellt man wismuthhaltige Glätten her, welche zur Verarbeitung auf nassem Wege nach Freiberg verkauft werden.

In Frankfurt a. Main (auf der deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt) stellt man aus wismuthhaltigen Krätzen, welche beim Raffiniren des Silbers fallen, auf nassem Wege Wismuth her.

Ueber die Gewinnung des Wismuths aus Legirungen auf nassem Wege sind von Mrazek und de Luyne Vorschläge gemacht worden, über deren Ausführung indessen nichts bekannt geworden ist.

Mrazek[2]) schlägt als Lösungsmittel für das in silberhaltigen Blei-Wismuth-Legirungen enthaltene Wismuth Schwefelsäure vor. Die gedachten Legirungen, welche aus wismuthhaltigen Glätten durch wiederholtes Reduciren und Abtreiben erhalten worden sind und 50 bis 60% Wismuth enthalten, sollen im granulirten Zustande mit heisser concentrirter Schwefelsäure behandelt werden. Hierbei lösen sich Wismuth und Silber, während das Blei als Sulfat im Rückstande verbleibt. Aus der Lösung soll zuerst durch Chlornatrium das Silber, dann durch Eisen das Wismuth gefällt werden. Hat man es nur mit Blei-Wismuth-Legirungen zu thun, so wird nach Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure das Wismuth direct durch Eisen ausgefällt.

Das beim Ausfällen erhaltene schwammige Wismuth soll gepresst, getrocknet und dann geschmolzen werden.

Die Vorschläge von de Luyne (Dingler 167, 289) beziehen sich auf die

Gewinnung des Wismuths aus Zinn-Blei-Wismuth-Legirungen.

Nach dem einen Vorschlage sollen dieselben zuerst mit kalter Salzsäure behandelt werden, um den grössten Theil des Zinns auszuziehen. Dann soll das Wismuth durch Behandeln des Rückstandes mit Königswasser in Lösung gebracht werden. Aus der Lösung soll das Wismuth durch Wasser als basisches Chlorwismuth ausgefällt werden. Das letztere soll entweder mit Kreide und Kohle in Tiegeln auf metallisches Wismuth verschmolzen oder es soll durch Behandeln mit Salzsäure in dieser gelöst werden. Aus der Lösung soll durch Zink metallisches Wismuth ausgefällt werden, welches letztere gepresst, getrocknet und dann umgeschmolzen werden soll.

Nach dem anderen Vorschlage von de Luyne soll als Lösungsmittel

---

[1]) Preuss. Zeitschr., Bd. 18, S. 193. B.- u. H. Ztg. 1876, S. 79.

[2]) Oesterr. Zeitschr. 1874, No. 34 u. 35.


Digitized by Google

Salpetersäure angewendet werden. Durch dieselbe werden Wismuth und Blei aufgelöst, während das Zinn in unlösliches Oxyd übergeführt wird. Aus der Lösung soll zuerst das Wismuth als Metall durch Blei, und dann das Blei durch Natriumcarbonat als Bleicarbonat ausgefällt werden.

Gewinnung des Wismuths aus Blei-Wismuth-Legirungen auf elektrometallurgischem Wege.

Borchers hat die Gewinnung des Wismuths aus wismuthhaltigem Blei mit Hülfe des elektrischen Stromes vorgeschlagen und die Apparate zur Ausführung dieses Prozesses angegeben. Derselbe bringt wismuthhaltiges Blei oder Blei-Wismuth-, oder Blei-Wismuth-Silberlegirungen in geschmolzene Alkalichloride, durch welche er den elektrischen Strom leitet. Das Blei löst sich in denselben als Chlorblei auf und wird als Metall an der Kathode bzw. am Boden des Kathodenraumes ausgeschieden, während bei geeigneten Stromdichten das Wismuth (und auch das Silber) ungelöst bleibt und sich am Boden des Anodenraumes ansammelt.

Obwohl das Verfahren bis jetzt noch keine definitive Anwendung gefunden hat, so dürfte doch eine Darlegung des Apparates und der Arbeitsweise, wie sie von Borchers im Jahrbuche der Elektrochemie 1895, S. 168 mitgetheilt sind, Interesse bieten.

Die Einrichtung des Apparates ist aus den Figuren 275, 276 und 277 ersichtlich. Fig. 275 stellt die Ansicht des leeren unbedeckten Apparates von oben gesehen dar. Fig. 276 stellt einen Verticalquerschnitt dar, während Fig. 277 einen halben Verticallängsschnitt und die äussere Ansicht der rechten Hälfte des Apparates zeigt. Das Schmelz- bzw. Zersetzungsgefäss besteht aus Gusseisen. Die Theile desselben sind zwei horizontal liegende halbe Cylinder a und k und ein hohler Eisenrahmen v von der Gestalt eines halben Ringes. Der halbe Cylinder a stellt den Anodenraum dar. Derselbe ist an der einen Stirnseite (links) durch eine geneigte Wand geschlossen. Die Wandungen des Anodenraums besitzen innerlich terrassenförmig untereinanderliegende Ansätze. Der halbe Cylinder k stellt den Kathodenraum dar. Derselbe ist rechts gleichfalls durch eine geneigte Stirnwand geschlossen. Der hohle Eisenrahmen oder Eisenring v scheidet den Anodenraum von dem Kathodenraum. In demselben circulirt während der Elektrolyse Wasser und kühlt seine Wände derartig ab, dass sich dieselben äusserlich mit erstarrten Alkalichloriden bedecken, so dass eine Isolirschicht entsteht. In Folge dessen sind der Anodenraum und der Kathodenraum durch den Ring gegen Elektricitätsleitung von einander isolirt. Das Wasser tritt in den Ring durch das Rohr e ein und tritt bei x aus. Sollte der Durchfluss durch zufällige Umstände verhindert sein, so kann es bis zur Wiederherstellung desselben bei s überlaufen. An seiner äusseren Peripherie ist der Eisenring mit hohlen Ansätzen versehen, welche dem Querschnitte desselben die Gestalt

Digitized by Google

eines umgekehrten T verleihen. Der Hohlraum dieser zwei halbkreisförmige Nuten bildenden Ansätze wird mit Isolirmaterial (kohlefreier Thon, Sand, Mergel) ausgefüllt. Dieselben dienen auch zur Aufnahme der

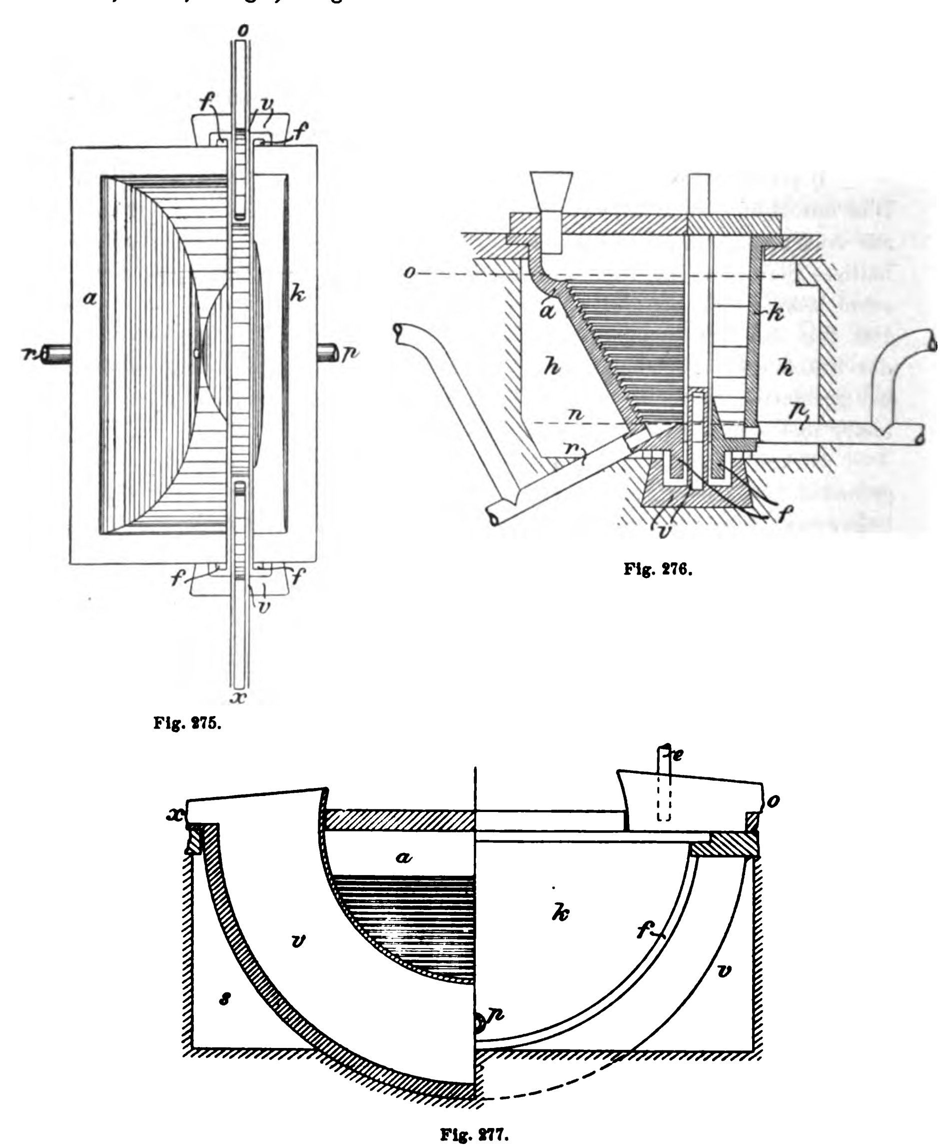


Fig. 275.

Fig. 276.

Fig. 277.

Flanschen ff der gedachten beiden halben Cylinder und somit zur Verbindung der einzelnen Theile des Schmelzgefässes. Die Rohre p und r dienen zur Regelung des Standes der geschmolzenen Massen und zur Entfernung der von einander geschiedenen Metalle. Durch das in den un-

Digitized by Google

tersten Theil des Anodenraumes mündende Rohr r soll das Wismuth abfliessen, während das Blei aus dem untersten Theile des Kathodenraumes durch das Rohr p abfliesst. Die Verbrennungsgase der Feuerung, welche russfrei sein müssen, durchziehen die das Schmelzgefäss umgebenden Heizcanäle h und bewirken dadurch die Heizung des ersteren.

Die Arbeitsweise ist die nachstehende.

Nachdem man das Durchfliessen des Wassers durch den Kühlring v bewirkt hat, beginnt man mit der Feuerung des Schmelzgefässes und giesst dann in die Rohre p und r soviel Blei ein, dass dasselbe in den Anoden- bzw. Kathodenraum eintritt. Darauf wird das Gemenge der Alkalichloride im Verhältnisse der Molecurlargewichte derselben ($KCl + NaCl$) eingesetzt. Da dieses Gemenge nur sehr langsam einschmilzt, so darf es nur portionenweise in das Schmelzgefäss eingetragen werden. Es ist daher am besten, das Schmelzen des Gemenges in einem besonderen Kessel vorzunehmen und die geschmolzene Masse auf einmal in den vorgenannten Zersetzungskessel einlaufen zu lassen. Damit das Eisen des Zersetzungskessels (besonders im Anodenraume) nicht durch die Schmelze angefressen wird, ist es erforderlich, die letztere durch Auflösen von Glätte oder noch besser von Bleioxychlorid in derselben basisch zu machen. Diese Bleiverbindungen dürfen aber erst nach erfolgter Füllung des Kessels mit der Schmelze zugesetzt werden, weil sich andernfalls auf den Eisentheilen des Kessels Blei ausscheiden, in das Isolirmaterial eindringen und Kurzschlüsse herbeiführen kann. Ist der Kessel mit Schmelze gefüllt und sind die Aussenseiten des Kühlrings sowohl als auch die Eisentheile in der Nähe desselben mit nicht leitenden und nicht reducirbaren Salzkrusten überzogen, so wirken die Bleiverbindungen auf den Gang der Elektrolyse höchst vortheilhaft und es empfiehlt sich, das verdampfende Chlorkalium durch Bleioxychlorid zu ersetzen.

Sobald der erste Zusatz der Bleiverbindungen erfolgt ist, wird die Wismuthbleilegirung durch den Beschickungstrichter in den Anodenraum eingesetzt und der Strom durch die geschmolzenen Massen durchgeleitet. Die geschmolzene Legirung nimmt ihren Weg über die terrassenförmig untereinanderliegenden Ansätze der Anodenwandungen. Hierbei wird das Blei aufgelöst und in dem Kathodenraum niedergeschlagen, auf dessen Boden es sich ansammelt. Wismuth und Silber dagegen bleiben ungelöst, solange die Stromdichte 1000 Ampère per Quadratmeter nicht übersteigt, und sammeln sich auf dem Boden des Anodenraumes an. Das so erhaltene Blei ist sehr rein und wird zeitweise durch das Rohr p abgelassen. Das Rohwismuth enthält 90 bis 95% Wismuth und wird durch das Rohr r abgelassen. Die oberen Ausflussöffnungen der Rohre p und r müssen eine derartige Lage besitzen, dass die Salzschmelze bis zur Linie o, das geschmolzene Blei bis zur Linie n reicht. Das Wismuth ist bleihaltig und lässt sich leicht durch oxydirendes Schmelzen von dem Blei befreien. Da im Interesse einer guten Scheidung eine häufige Erneuerung der Ober-

Digitized by Google

fläche der geschmolzenen Legirung erforderlich ist, so muss dieselbe den Anodenraum ziemlich schnell durchlaufen. Eine vollständige Zerlegung derselben wird sich daher bei nur einmaligem Durchlaufen des Apparates nicht erreichen lassen. Es sind daher entweder mehrere terrassenförmig untereinander gestellte Apparate anzuwenden, oder die Legirung muss mehrere Male durch den nämlichen Apparat durchgeführt werden.

Bei der Stromdichte von 1000 Ampère per Quadratmeter soll die erforderliche Spannung gegen 0,5 Volt betragen. Pro Pferdekraft und Stunde würden daher gegen 4,5 kg Blei aus der Legirung abgeschieden werden können.

Wie erwähnt, ist dieses Verfahren, welches ohne jegliche Metallverluste arbeiten soll, bisher noch nicht zur definitiven Anwendung gelangt.

Raffiniren des Wismuths.

Das auf trockenem Wege hergestellte Wismuth enthält gewöhnlich noch Arsen, Schwefel, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Antimon, auch wohl Silber und Gold. So zeigte Rohwismuth aus Peru und Australien[1]) die nachstehende Zusammensetzung:

	Peru	Australien
Wismuth	93,372	94,103
Antimon	4,570	2,621
Arsen	—	0,290
Kupfer	2,058	1,944
Schwefel	—	0,430

Der Gehalt verschiedener Wismuthsorten an Gold und Silber ist von Smith[2]) bestimmt worden. In einer Probe von australischem Wismuth fand er 0,011 % Gold und 0,3319 % Silber, in einer Probe von deutschem Wismuth 0,0003 % Gold und 0,0729 % Silber, in einer Probe von amerikanischem Wismuth 0,0005 % Gold und 0,075 % Silber.

Zur Verwendung für manche Zwecke ist das unreine Wismuth nicht geeignet und bedarf daher einer vorgängigen Reinigung. Das zu pharmazeutischen Präparaten zu verwendende Metall muss ganz besonders rein und vor allen Dingen frei von Arsen und Tellur sein.

Die Reinigung des Wismuths kann sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege bewirkt werden.

Der trockene Weg liefert ein weniger reines Metall als der nasse Weg und ist bei Wismuth, welches durch eine Reihe fremder Elemente verunreinigt ist, umständlich, da die letzteren nicht durch eine einzige Operation entfernt werden können, sondern eine ganze Reihe von Operationen erfordern. Er hat den Vortheil, dass er bei Weitem billiger ist als der gleichfalls umständliche und nur in besonderen Fällen angewendete nasse Weg.

[1]) The Mineral Industry 1893, S. 72.

[2]) Journal of the Society of Chemical Industry, April 29. 1893, p. 318.

Digitized by Google

Die Reinigung des Wismuths auf trockenem Wege

kann sowohl in einem Saigerprozess als auch in einem Umschmelzen des Wismuths mit Zuschlägen der verschiedensten Art bestehen.

Das Aussaigern des Wismuths steht im Königreich Sachsen in Anwendung. Dasselbe wird auf einem Saigerheerde ausgeführt, dessen aus Gusseisenplatten bestehende Saigerschwarten ganz zusammenstossen und so eine nach aussen zu geneigte Rinne bilden. Das ausgesaigerte Wismuth wird eben vor dem Erstarren in eiserne Formen gegossen. Hierbei scheidet sich an der Oberfläche der Gussstücke etwa vorhandenes Schwefelwismuth ab. Die auf dem Saigerheerde verbliebenen festen Rückstände, die sog. Krätzen, enthalten den grössten Theil der Verunreinigungen des Wismuths und werden auf die in ihnen enthaltenen Metalle verarbeitet. Soll das Wismuth zu pharmazeutischen Präparaten verarbeitet werden, so genügt die Saigerung nicht immer. Es ist dann noch eine weitere Reinigung desselben durch Umschmelzen oder auf nassem Wege erforderlich.

Die Reinigung des Wismuths durch Umschmelzen desselben in Tiegeln mit Zuschlägen ist bei Weitem vollständiger als die Reinigung durch Saigern, aber auch sie genügt nicht in allen Fällen. Andernfalls muss sie so oft wiederholt werden, bis das Wismuth rein ist. Die Zuschläge hängen von der Natur der einzelnen zu entfernenden Elemente ab.

Arsen lässt sich nach Quesneville durch Schmelzen des Wismuths mit Salpeter und Kochsalz entfernen. Bei diesem Verfahren, welches die Bildung von arsensauren Alkalien bezweckt, werden auch Eisen und Blei entfernt.

Nach Werther lässt sich das Arsen durch Schmelzen des Wismuths mit Soda ($^1/_8$) und Schwefel ($^1/_{64}$) entfernen.

Beide Verfahren sind mit erheblichen Wismuthverlusten durch Verschlackung von Wismuthoxyd verbunden.

Nach Thürach lässt sich das Arsen und besonders das gesammte Eisen durch Schmelzen des Wismuths mit Kaliumchlorat, welchem 2 bis 5 % Soda zugesetzt sind, entfernen.

Nach Méhu wird zur Entfernung des Arsens das Wismuth in einem Gefässe mit grosser Oberfläche bei Luftzutritt erheblich über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Hierbei wird der grösste Theil des Arsens als Arsenige Säure entfernt; etwa vorhandener Schwefel wird in Schweflige Säure verwandelt. Der Rückstand soll mit Soda, Kohle und Weinstein oder Seife auf einen alkalihaltigen Regulus verschmolzen werden, bei dessen weiterer Erhitzung an der Luft die letzten Antheile von Arsen und Schwefel mit dem Alkali sich an der Oberfläche der Schmelze ausscheiden sollen. Kupfer und Blei bleiben bei diesem Verfahren beim Wismuth.

Johnson, Matthey & Co. erhitzen arsenhaltiges Wismuth in Mengen von 10 bis 12 t bei einer Temperatur von 395° C. längere Zeit an der

Digitized by Google

Luft, wodurch das gesammte Arsen ohne Verlust an Wismuth verflüchtigt wird.

Tamm entfernt das Arsen durch Eintauchen von dünnen Eisenstreifen in das bei Hellrothglut unter einer Boraxdecke eingeschmolzene Wismuth. Das Arsen wird auf diese Weise an das Eisen gebunden und als Arseneisen vollständig aus dem Wismuth entfernt. Ein geringer Theil Eisen wird hierbei vom Wismuth zurückgehalten.

Das Antimon entfernen Johnson, Matthey & Co.[1]) durch Polen des geschmolzenen und bis zur Oxydationstemperatur des Antimons erhitzten Wismuths mit einem Holzstock und Entfernung des entstandenen Abstrichs, so lange derselbe auf der Oberfläche des Metallbades erscheint. So wurden 350 kg des geschmolzenen Metalles, welches 96,2 % Wismuth, 0,8 % Antimon, 0,4 % Eisen, 2,1 % Blei, 0,5 % Kupfer und eine Spur Arsen enthielt, 4 Stunden lang in der gedachten Weise bei einer Temperatur von 458° C. behandelt, nach welcher Zeit das Wismuth frei von Antimon war. Der Abstrich enthält 30 % Antimon (als Oxyd) und gegen 10 % Wismuth.

Ferner lässt sich das Antimon vollständig durch Schmelzen des Wismuths mit Wismuthoxyd in Thontiegeln entfernen. Die Menge des Wismuthoxyds soll 2½ bis 3 mal so gross sein als die Menge des zu entfernenden Antimons. Das Wismuthoxyd oxydirt das Antimon zu Antimonoxyd, indem es selbst zu Wismuth reducirt wird. Das Antimonoxyd tritt mit einem geringen Theile Wismuthoxyd an der Oberfläche des Metallbades aus und wird von derselben abgezogen.

Borchers (Elektro-Metallurgie 1895, S. 328) entfernt Antimon und Arsen nach vorgängiger Entfernung des Bleis (durch Schmelzen des bleihaltigen Wismuths mit Aetznatron, Chlorkalium, Chlornatrium und Wismuthoxychlorid) durch Schmelzen des Metalles mit Aetznatron und Salpeter unter sorgfältiger Vermeidung des Ueberhitzens. Nur bei einem grösseren Antimongehalte schmilzt er mit Soda und Schwefel.

Kupfer lässt sich nach Tamm durch Schmelzen des Wismuths mit Rhodankalium entfernen. Zu diesem Zwecke mengt man 8 Th. Cyankalium mit 3 Th. Schwefelblumen und streut das Gemenge über das geschmolzene Metall.

Es bildet sich unter Wärmeentwickelung Schwefelcyankalium, welches theilweise unter Funkensprühen verbrennt. Das Kupfer scheidet sich als Schwefelkupfer aus.

Etwa gebildetes Schwefelwismuth wird zu Metall reducirt. Sobald die Reaction vorüber ist und die Massen sich in ruhigem Flusse befinden, lässt man die Schlacke erstarren und giesst das noch flüssige Wismuth aus. Mit dem Kupfer scheidet sich auch ein Theil Blei, Antimon und Arsen aus. Auch soll sich das Kupfer durch Schmelzen des Wismuths

---

[1]) Matthey, Chemical News 1893, 63, 67.

Digitized by Google

mit Schwefelwismuth entfernen lassen[1]), in welchem Falle das Wismuth aus dem Schwefelkupfer ausgeschieden wird. Am besten soll sich das Kupfer durch Einrühren von Schwefelnatrium in das geschmolzene Wismuth entfernen lassen, wobei sich das Kupfer gleichfalls als Schwefelkupfer ausscheidet. (Techn.-chem. Jahrbuch 1890—91.)

Blei soll man nach Borchers (Elektrometallurgie 1895, S. 328), sobald die Menge desselben Bruchtheile eines Procentes übersteigt, dadurch entfernen, dass man das Metall mit einer dem Bleigehalte desselben entsprechenden Menge von Wismuthoxychlorid in gusseisernen Kesseln, in welchen sich ein geschmolzenes Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium befindet, bis 3 Stunden lang bei Schmelzhitze behandelt. Sobald eine Probe des Metalles ergiebt, dass dasselbe grossblättrig erstarrt, ist die Raffination beendigt. Die Schlacke wird nach dem Erstarren des Metalles durch Auslaugen mit Wasser entfernt.

Die Entfernung des Bleis durch Schmelzen des Metalles mit Aetznatron und Salpeter, wie es vielfach empfohlen wird, hält Borchers für unrichtig, weil sich hierbei bleisaure Salze bilden, die als gute Sauerstoffüberträger zu Wismuthverlusten Anlass geben. Enthält dagegen das vom Blei befreite Wismuth noch Arsen und Antimon, so sollen diese Elemente durch Schmelzen des Metalles mit Aetznatron und Salpeter entfernt werden.

Auch durch den Pattinson-Prozess (s. Metallhüttenkunde Bd. I, S. 51) soll sich nach Phillips[2]) das Blei vom Wismuth ziemlich vollständig scheiden lassen. Das Blei geht hierbei in die Krystalle über.

Schwefel lässt sich nach Méhu zum grossen Theile durch Erhitzen des Wismuths über seinen Schmelzpunkt bei Luftzutritt entfernen, wobei er durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefliger Säure oxydirt wird. Der Rest des Schwefels lässt sich durch Schmelzen der wismuthoxydhaltigen Masse mit Soda, Kohle und Weinstein (oder Seife) entfernen.

Nach Tamm soll er sich auch durch Schmelzen des Wismuths mit Schmiedeeisen beseitigen lassen.

Gold lässt sich aus dem geschmolzenen Wismuth mit Hülfe von Zink ausziehen.

Silber lässt sich gleichfalls aus dem geschmolzenen Wismuth mit Hülfe von Zink entfernen. Das Entzinken des Wismuths soll nach Mrazek durch Luft geschehen.

Sind im Wismuth Kupfer, Arsen, Antimon und Schwefel gleichzeitig vorhanden, so entfernt man nach Tamm zuerst das Kupfer, dann das Antimon und schliesslich Arsen und Schwefel.

---

[1]) Proc. Royal Soc. vol. XLII, p. 89.

[2]) Elements of Metallurgy, p. 614, London 1891.

Digitized by Google

Die Reinigung des Wismuths auf nassem Wege

ist kostspieliger als die Reinigung auf trockenem Wege, liefert dafür aber auch ein reineres Wismuth. Man wendet den nassen Weg nur dann an, wenn man basisches Wismuthnitrat für pharmazeutische Zwecke oder Metall für Laboratoriumszwecke herstellen will.

Das Verfahren von Herapath bezweckt die Darstellung von arsenfreiem, basischem Wismuthnitrat. Derselbe löst Wismuth in Salpetersäure auf, fällt durch Verdünnen der Lösung mit Wasser basisches Wismuthnitrat aus, kocht den Niederschlag zur Entfernung des Arsens und Bleis mit Aetzkali oder Aetznatron, wäscht aus, löst das erhaltene Oxyd in Salpetersäure auf und fällt aus der Lösung durch Wasser wieder basisches Wismuthnitrat aus.

Deschamps gewinnt reines Wismuthnitrat durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure, wobei Zinn und Zinnoxyd im Rückstande verbleiben, Behandeln der Lösung mit Ammoniak, welches das Wismuth ausfällt, während Kupfer und Silber in Lösung verbleiben, Kochen des Niederschlages mit Kalilauge, wodurch Blei und Arsen in Lösung gehen, Auflösen des Niederschlags in Salpetersäure und Ausfällen des basischen Nitrats durch Wasser.

Schneider löst das Wismuth in erhitzter Salpetersäure (von 75 bis 90°) auf, wobei sich das gesammte Arsen in dem Verbindungszustande des arsensauren Wismuths mit etwas basischem Wismuthnitrat ausscheidet. (Bei Anwendung von kalter Salpetersäure bildet sich arsenigsaures Wismuth, welches in Salpetersäure schwer löslich, in Wismuthnitrat aber ganz unlöslich ist.) Die erhaltene Lösung trennt er von dem Rückstande durch Filtration auf einem Asbestfilter. Die klare Flüssigkeit wird eingedampft Es scheiden sich aus derselben Krystalle von Wismuthnitrat aus, welche vollständig frei von Arsen sind.

Hampe hat ein Verfahren zur Herstellung von reinem Wismuth für Laboratoriumszwecke angegeben. Derselbe schmilzt das Wismuth mit einem Gemenge von Schwefel und Natriumcarbonat, wodurch er Schwefelwismuth erhält, welches er nach gehörigem Auswaschen in Salpetersäure auflöst. Aus der Lösung fällt er durch Wasser basisches Nitrat, löst dasselbe wieder in Salpetersäure auf und behandelt die Lösung zur Ausfällung von Wismuthoxyd mit überschüssigem Ammoniak. Das niedergeschlagene Wismuthoxyd wird getrocknet und durch Wasserstoff reducirt.

Die Zusammensetzung des gereinigten Handels-Wismuths ist aus den nachstehenden Analysen von Schneider[1]) ersichtlich.

[1]) Journal für pract. Chemie 23, p. 75.

Digitized by Google

	Bolivia		Sachsen	
	I.	II.	III.	IV.
Bi	99,053	99,069	99,390	99,830
Ag	0,083	0,621	0,188	0,075
Pb	—	—	—	Spur
Cu	0,258	0,156	0,090	0,040
Fe	—	—	—	0,026
Sb	0,559	—	—	—
As	—	—	0,255	—
Au	—	Spur	—	—
Tl	—	0,140	—	—
S	—	—	—	—

Neuere Analysen des Wismuths der sächsischen Blaufarbenwerke von Schneider aus dem Jahre 1890 lieferten die nachstehenden Ergebnisse.

	I.	II.
Wismuth	99,791	99,745
Silber	0,070	0,066
Blei	0,084	0,108
Kupfer	0,027	0,019
Eisen	0,017	Spur
Arsen	—	0,011
Schwefel	Spur	0,042

Das als „Bismuthum purissimum“ in den Handel gebrachte Wismuth zeigte nach Schneider die nachstehende Zusammensetzung[1]):

	I.	II.	III.
Wismuth	99,922	99,849	99,982
Silber	—	0,047	—
Blei	—	0,049	0,065
Kupfer	0,016	0,019	0,032
Eisen	Spur	Spur	Spur
Arsen	0,025	0,024	Spur

[1]) Journal für pract. Chemie N. F. 44, 23—48.

Digitized by Google

Zinn.

Physikalische Eigenschaften.

Das Zinn hat eine nahezu silberweisse, etwas in das Bläuliche spielende Farbe und einen starken Glanz. Der letztere hängt hauptsächlich von der Temperatur ab, bei welcher das Zinn ausgegossen wurde. War das Zinn überhitzt, so spielt es auf der Oberfläche in Regenbogenfarben; war die Temperatur beim Ausgiessen nicht hoch genug, so erscheint es matt. Auch geringe Beimengungen fremder Metalle (Blei, Arsen, Antimon, Eisen, Wismuth) verändern den Glanz des Zinns.

Das Zinn ist dimorph. Es krystallisirt nach v. Foullon[1]) in Formen des tetragonalen und des rhombischen Systems. (Das tetragonale Zinn erhält man immer bei der Reduction des Zinns aus Zinnchlorürlösung und bei der Abkühlung von geschmolzenem Zinn in gewöhnlicher mittlerer Zimmertemperatur. Das rhombische Zinn erhält man bei sehr langsamer Abkühlung unter den Schmelzpunkt des Zinns.) Das Gefüge des Zinns ist deutlich krystallinisch. Aetzt man die Oberfläche von Weissblech oder von Zinnfolie mit chlorhaltiger Salzsäure oder mit Zinnchlorid an, so treten eisblumenartige Zeichnungen (Moiré métallique) hervor. Biegt man eine Zinnstange, so vernimmt man ein eigenthümliches knisterndes Geräusch, das sogen. Zinngeschrei. Dasselbe ist durch das krystallinische Gefüge des Zinns verursacht, indem sich beim Biegen die einzelnen Krystalltheilchen aneinander reiben.

Bei starker Kälte (— 20°) nimmt manches Zinn ein stängeliges oder säulenförmiges Gefüge an. Bei noch weiterer Kälte (— 40° C.) zerfallen die Stangen bzw. Säulen zu grauen zerreiblichen Körnern. Das zerfallene Zinn zeigt eine graue Farbe und ist als graue Modification des Zinns bekannt. Die eigentliche Ursache dieser Molecularveränderung des Zinns ist noch nicht bekannt, da unter den gedachten Umständen gewisse Zinnsorten zerfallen, andere Sorten aber nicht. Wird eine geringe Menge des grauen Zinns in gesundes Zinn eingehämmert, so geht das letztere in

[1]) Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt 1884, S. 367.

Digitized by Google

kurzer Zeit in die graue Modification über (Chemiker-Zeitung 1892, 16, 1197. — 1893, 17, 1386).

Das specifische Gewicht des gegossenen Zinns ist 7,291, des gewalzten Zinns 7,299, des durch den elektrischen Strom ausgefällten Zinns 7,143 bis 7,178. Das spec. Gew. des in der Kälte zerfallenen Zinns wurde zu 7,195 ermittelt (Rammelsberg), während sich dasselbe nach dem Einschmelzen auf 7,310 erhöhte.

Das Zinn ist härter wie das Blei, aber weicher wie das Gold. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur so dehnbar, dass es sich zu dünnen Blättern (Stanniol, Zinnfolie) ausschlagen und auswalzen lässt. Mit der Temperatur schwindet die Dehnbarkeit. Bei 200° ist es so spröde, dass es unter dem Hammer zerspringt und sich pulverisiren lässt. Wird es bei zu hoher oder bei zu niedriger Temperatur geschmolzen, so wird es gleichfalls brüchig. Durch Zusatz von 1—2 % Kupfer und Blei lassen sich die Härte und Festigkeit des Zinns erhöhen.

Das Zinn ist ductil, aber wenig fest. Seine Ductilität ist am grössten in der Nähe der Temperatur von 100°. Ein Draht von 2 mm Durchmesser zerbricht bei einer Belastung von 24 kg.

Der Schmelzpunkt des Zinns ist zu 228 bis 232,7° ermittelt. (Crighton 228°, Rudberg 228,5°, Kupffer 232°, Person 232,7°.)

Es siedet in der Weissglut (zwischen 1600 und 1800°) und verbrennt bei dieser Temperatur an der Luft mit weisser Flamme zu Zinnoxyd.

Seine lineare Ausdehnung durch die Wärme beträgt nach Calvert und Johnson von 0 bis 100° C. = 0,002717, seine specifische Wärme zwischen 0° und 100° nach Regnault 0,0562, seine Wärmeleitungsfähigkeit nach Wiedemann und Franz = 145 bis 152, wenn die des Silbers gleich 1000 gesetzt wird, seine Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom bei 21°C. (die des Silbers = 100 gesetzt) nach Matthiessen 11,45, nach Becquerel 14,01.

Das Zinn ist gewöhnlich durch Eisen, Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Wismuth, Wolfram, Molybdän und Zinnoxydul verunreinigt. Von diesen Elementen macht das Eisen, wenn in erheblichen Mengen vorhanden, das Zinn hart und spröde. Arsen, Antimon und Wismuth vermindern bei einem Gehalte derselben im Zinn von 0,5 % die Festigkeit des letzteren. Kupfer und Blei (1 bis 2 %) machen das Zinn härter und fester, aber weniger geschmeidig. Wolfram und Molybdän machen das Zinn strengflüssiger. Zinnoxydul vermindert die Festigkeit des Zinns. Schwefel soll das Zinn brüchig machen.

Digitized by Google

Die für die Gewinnung des Zinns wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.

Das Zinn wird bei gewöhnlicher Temperatur weder durch Luft noch durch Wasser angegriffen. In der Schmelzhitze bildet sich auf dem flüssigen Zinn eine grauweisse Haut, welche ein Gemenge von Zinnoxyd und Zinn darstellt und sich bei längerem Erhitzen in ein gelblich-weisses Pulver von Zinnoxyd, sog. „Zinnasche“ verwandelt. Die vollständige Umwandlung in Zinnoxyd wird durch Steigerung der Hitze bis zur Rothglut, sowie durch die Anwesenheit von Blei beschleunigt.

In der Rothglut zersetzt das Zinn den Wasserdampf, indem es sich in Zinnoxyd verwandelt.

Von Salzsäure wird das Zinn unter Entwicklung von Wasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorür verwandelt. Concentrirte und erhitzte Salzsäure löst es rasch auf, kalte und verdünnte Säure dagegen sehr langsam.

Kalte verdünnte Schwefelsäure greift das Zinn nur sehr wenig an; von heisser und concentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwicklung von Schwefliger Säure in eine Lösung von Zinnsulfat (schwefelsaures Zinnoxydul) verwandelt.

Gewöhnliche Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,30) verwandelt das Zinn in weisses Metazinnsäurehydrat, welches sich in der überschüssigen Säure nicht auflöst. Starke verdünnte Salpetersäure dagegen löst das Zinn auf, indem sie dasselbe unter gleichzeitiger Entstehung eines Ammoniumsalzes in Zinnnitrat (salpetersaures Zinnoxydul) verwandelt. Die stärkste Salpetersäure greift das Zinn nicht an.

Königswasser löst das Zinn unter Verwandlung desselben in Zinnchlorid auf. Ist die Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden, so wird Metazinnsäurehydrat gebildet.

Concentrirte und erwärmte Kali- und Natronlauge lösen das Zinn auf, indem unter Entwicklung von Wasserstoff zinnsaures Kalium bzw. Natrium gebildet wird.

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Man kennt zwei Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff, das Zinnoxydul, SnO und das Zinnoxyd oder die Zinnsäure, SnO_2. Das Zinnoxydul hat die Eigenschaften einer Base, während das Zinnoxyd sowohl die Rolle einer Base als auch einer Säure spielen kann.

Das Zinnoxydul erhält man durch Behandlung von Zinnchlorür mit Alkalicarbonaten und Kochen des ausgefällten weissen Oxydulhydrats mit Wasser, welches Kali in so geringer Menge enthält, dass eine Auflösung des Oxydulhydrats nicht erfolgen kann. Das Zinnoxydul stellt kleine,

Digitized by Google

glänzende, schwarze Krystalle dar, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändern, beim Erhitzen an der Luft dagegen zu Zinnsäure verbrennen. Das Zinnoxydulhydrat geht bei Gegenwart von Wasser allmählich in Oxydhydrat über.

Das Zinnsäure-Anhydrid, SnO_2, findet sich in der Natur als Zinnstein. Man kann dasselbe darstellen durch Oxydation von Zinn in höherer Temperatur an der Luft, durch Glühen von Zinnsäurehydrat und durch Glühen von oxalsaurem Zinnoxydul.

Das Zinnsäure-Anhydrid besitzt im reinen Zustande eine weisse oder strohgelbe Farbe, welche beim Erhitzen vorübergehend braun wird. Dasselbe wird durch Glühen mit Kohle zu Zinn reducirt.

Es ist in keiner Säure löslich, wohl aber löst es sich in wässrigen Alkalien.

Die Zinnsäure, H_2SnO_3, erhält man als weissen voluminösen Niederschlag beim Behandeln einer Lösung von Zinnchlorid mit Ammoniak. Dieselbe ist in Schwefelsäure und Salpetersäure unter Bildung von Zinnoxydsalzen, in wässrigen Alkalien unter Bildung von zinnsauren Salzen (Stannaten) löslich.

Eine Modification der Zinnsäure ist die sog. Metazinnsäure, $H_{10}Sn_5O_{15}$, welche sich von der Zinnsäure durch ihre Unlöslichkeit in Säuren unterscheidet. Man erhält dieselbe als weisses Pulver bei der Behandlung des Zinns mit Salpetersäure. Die gewöhnliche Zinnsäure verwandelt sich bei längerem Liegen unter Wasser in Metazinnsäure.

Chlorverbindungen des Zinns.

Mit Chlor bildet das Zinn 2 Verbindungen, Zinnchlorür und Zinnchlorid.

Das Zinnchlorür, $SnCl_2$, erhält man durch Behandeln von Zinn mit heisser concentrirter Salzsäure. Das Zinnchlorid stellt man dar durch Lösen von Zinn in Königswasser, durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zinnchlorür sowie durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorgas.

Sauerstoffsalze des Zinns.

Von den Sauerstoffsalzen des Zinns sind das Zinnsulfat und das Zinnnitrat zu erwähnen. Das Zinnsulfat stellt man her durch Auflösen von Zinn in concentrirter kochender Schwefelsäure, das Zinnnitrat durch Behandeln von Zinn mit verdünnter Salpetersäure.

Schwefel-Verbindungen des Zinns.

Mit Schwefel bildet das Zinn 2 Verbindungen, das Zinnsulfür, SnS, und das Zinnsulfid, SnS_2.

Das Zinnsulfür erhält man durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel oder durch Einwirkenlassen von Schwefeldampf auf fein zertheiltes Zinn. Das Zinnsulfür stellt eine metallisch glänzende, bleigraue

Digitized by Google

blättrige Masse dar. Auf nassem Wege erhält man es in der Form von Zinnhydrosulfür als braunen Niederschlag, wenn man Zinnoxydulsalze bzw. Zinnchlorür mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Das Zinnsulfid, SnS_2, erhält man in der Gestalt goldglänzender gelber Schuppen, wenn man gefeiltes Zinn mit Schwefel und Salmiak erhitzt. Dasselbe ist unter dem Namen „Musivgold“ bekannt. Auf nassem Wege erhält man es in der Form von Hydrosulfid als gelben Niederschlag durch Behandeln von Zinnoxydsalz- bzw. Zinnchloridlösungen mit Schwefelwasserstoff.

Phosphor und Arsen

lassen sich direct sowohl wie indirect mit dem Zinn zu silberweissen, spröden Körpern verbinden.

Legirungen des Zinns.

Das Zinn lässt sich mit den meisten Metallen in den verschiedensten Verhältnissen zu Legirungen vereinigen, von welchen viele wegen ihrer besonderen Eigenschaften Verwendung zu Gegenständen des Gebrauches finden. Von denselben seien erwähnt die Zinn-Kupfer-Legirungen (Bronze, Kanonenmetall, Glockenmetall), die Zinn-Blei-Legirungen (Zinnguss, Stanniol, Schnellloth), die Zinn-Antimon-Legirungen für sich sowohl als auch mit Zusätzen von Blei und Kupfer (Lagermetall, Britannia-Metall), die Zinn-Wismuth-Blei-Legirungen (für Clichés, Kattundruckformen und Abgüsse angewendet), die Zinn-Zink-Legirungen (zu unechtem Blattsilber angewendet), die Zinn-Quecksilber-Legirungen (zu Spiegelbelegen angewendet).

Die Zinnerze.

Das einzige Zinnerz, welches zur Gewinnung des Zinns dient, ist der Zinnstein oder Cassiterit (SnO_2) mit 78,6% Zinn. Derselbe findet sich sowohl auf Gängen, Stockwerken und Lagern als auch auf secundärer Lagerstätte in Geröllablagerungen, den sog. Seifenwerken. Das auf den Lagerstätten anstehende Erz nennt man Bergzinnerz, das in Geröllablagerungen vorkommende Erz Seifenzinn (Waschzinn, Zinnsand, Barilla).

Die Lagerstätten des Bergzinnerzes finden sich nur in älteren Gebirgsgliedern in Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, Greisen und Thonschiefer. Die den Zinnstein begleitenden Mineralien sind: Quarz, Glimmer, Flussspath, Apatit, Feldspath, Speckstein, Turmalin, Chlorit, Topas, Axinit, Schwefelmetalle der verschiedensten Art, Arsenkies, Eisenglanz, Magneteisenstein, gediegen Wismuth, Wolframit, Molybdänglanz.

Die Seifenzinn-Lagerstätten sind aus der Zerstörung der Bergzinnerz-Lagerstätten und des sie umgebenden Gesteins hervorgegangen. Sie finden sich daher, gewöhnlich alte Flussläufe ausfüllend, stets in der Nähe der ursprünglichen Lagerstätten. Die Erze derselben sind reiner, weil durch

Digitized by Google

die Atmosphärilien ein Theil der schädlichen Beimengungen derselben (Arsen- und Schwefelmetalle) zersetzt und durch die Wasserfluthen fortgeführt worden sind.

Der Zinnstein findet sich in England, Schweden, Russland (Pitkaranta in Finnland und Transbaikalien in Sibirien), Sachsen, Böhmen, Spanien (Provinz Galicia), Portugal (Zamora), Frankreich (Morhiban, Vauloy, Cieux, Montebras), in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Californien, Dakota, Nordcarolina, Virginia, Alabama), in Mexico, Brasilien, Peru, Bolivia, Chile, China, Malacca, Sumatra, Banca, Billiton, Carimon, Birma, Siam, Anam, Australien (Neu-Süd-Wales, Queensland, Western-Australia, Tasmania).

Die wichtigsten Fundorte des Zinnsteins, welche gegenwärtig das Material für die Zinngewinnung liefern, sind in England Cornwall und Devonshire, deren Lagerstätten schon seit den Zeiten der Phönizier abgebaut werden. Die Seifenzinnlagerstätten sind daselbst erschöpft. Das Zinnerz wird gegenwärtig auf Gängen und auf den Verzweigungen derselben in das Nebengestein gewonnen. In Sachsen sind Altenberg, Geyer und Zinnwald zu nennen, wo sich das Erz in Stockwerken findet; in Böhmen Graupen und Schlaggenwald, wo es auf gleichartigen Lagerstätten vorkommt. Die Menge des in Sachsen und Böhmen gewonnenen Erzes ist gering im Vergleiche zu den in England, Indien und Australien gewonnenen Erzmengen. In Frankreich findet sich Zinnstein in der Bretagne (Villeder, Piriac) und in der Creuse (Montebras) nur in geringer Menge, ebenso in Spanien (Galizien).

Die wichtigsten aussereuropäischen Fundorte für Zinnstein sind die Inseln des indischen Archipels (Seifenzinn), Banca, Billiton, ferner Sumatra, Carimon, die Halbinsel Malacca (Perak), in Australien (Seifenzinn und Bergzinnerz) Tasmania, Neu-Süd-Wales, Queensland. Das wichtigste Vorkommen von Australasien ist das des Mount Bishop in Tasmania. Das Erz findet sich daselbst in Alluvionen, Gängen und Stockwerken. Ein Eurit- und Porphyrstock durchbricht dort silurische Schiefer und Sandsteine. Die letzteren sind an den Contactstellen mit dem gedachten Stock zerspalten und mit Zinnstein, Arsenkies und Kupferkies erfüllt. Mit der Tiefe nehmen die Schwefelmetalle zu.

In grösserer Verbreitung findet sich Zinn auch in Bolivia (Chorolque, Oruro, Potosi, Porco).

Die grösste Menge des Seifenzinns wird an den gedachten Fundorten Ostindiens gewonnen.

Das Seifenzinn mit faseriger Structur führt den Namen „Holzzinn“.

Ausser dem Zinnstein ist als zinnhaltiges Mineral noch der sog. Zinnkies mit 25 bis 28% Zinn anzuführen. Derselbe stellt eine isomorphe Mischung der Schwefelverbindungen von Zink, Zinn, Eisen und Kupfer dar. Er findet sich krystallisirt nur in Cornwall (Huel Rock Mine bei St. Agnes) und bildet wegen seines seltenen Vorkommens nicht den Gegenstand der Zinngewinnung.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Zinns.

Man gewinnt das Zinn aus dem Zinnstein grundsätzlich auf trockenem Wege. Der nasse Weg wird in einigen Fällen aushülfsweise angewendet, um den Zinnstein von gewissen schädlichen Gemengtheilen zu befreien. Für die Verarbeitung des Zinnsteines auf elektrometallurgischem Wege sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, welche indessen keine Aussicht auf Erfolg zu haben scheinen. Auch für die Gewinnung des Zinns auf diesem Wege aus Schlacken sind Vorschläge gemacht worden, welche indess ebenfalls noch keine definitive Anwendung gefunden zu haben scheinen.

Für die Gewinnung des Zinns aus zinnhaltigen Abfällen, besonders aus Weissblechabfällen ist der nasse Weg sowohl als auch der elektrometallurgische Weg zur Anwendung gelangt.

Das aus dem Zinnstein gewonnene Zinn ist in den meisten Fällen noch durch fremde Elemente verunreinigt und bedarf daher einer Reinigung von denselben. Diese Reinigung, das Raffiniren des Zinns, geschieht auf trockenem Wege, kann aber auch unter Zuhülfenahme des nassen Weges bewirkt werden.

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

I. Die Gewinnung des Zinns auf trockenem Wege und zwar:
   1. Die Gewinnung des Zinns aus Zinnstein und aus den bei der Verarbeitung desselben erhaltenen Zwischenerzeugnissen und Abfällen.
   2. Das Raffiniren des Zinns und die Verarbeitung der Abfälle vom Raffiniren.
   3. Die Gewinnung des Zinns aus Krätzen und sonstigen Abfällen.

II. Die Gewinnung des Zinns auf nassem Wege.

III. Die Gewinnung des Zinns auf elektrometallurgischem Wege.

I. Die Gewinnung des Zinns auf trockenem Wege.

1a) Die Gewinnung des Zinns aus Zinnstein.

Die Gewinnung des Zinns aus dem Zinnstein ist ermöglicht durch die Reducirbarkeit des Zinnoxyds durch Kohle und Kohlenoxyd in höherer Temperatur. Diese Reduction findet aber erst bei Weissglut statt. Ist nun der Zinnstein von fremden Oxyden der schweren Metalle (Eisenoxyd) begleitet, wie es beim Bergzinnerz gewöhnlich der Fall ist, so werden dieselben gleichfalls reducirt und verunreinigen theils das Zinn, theils geben sie Anlass zur Entstehung von Ofenbrüchen und zur Bildung von Eisensauen. Auch scheidet das reducirte Eisen aus einer Reihe von Schwefelmetallen die betreffenden Metalle aus und führt sie in das Zinn

Digitized by Google

über. Durch Kieselsäure, welcher gegenüber das Zinnoxyd die Rolle einer Base spielt, wird das Zinnoxyd verschlackt und bildet mit derselben eine sehr strengflüssige Schlacke. Den schwer reducirbaren Monoxydbasen (alkalische Erden, Alkalien) gegenüber spielt das Zinnoxyd die Rolle einer Säure und bildet mit denselben gleichfalls Schlacken. In Folge dieser Umstände, der Verunreinigung des Zinns durch schwere Metalle und der Bildung von Ofenbrüchen und Eisensauen einerseits, der Verschlackung des Zinnoxyds durch Kieselsäure sowohl wie durch Monoxydbasen andererseits, ist man gezwungen, den Zinnstein vor der Reduction, welche in Flammöfen sowohl als auch in Schachtöfen geschehen kann, nach Möglichkeit von allen Beimengungen zu befreien. Diesen Zweck erreicht man theils durch mechanische Aufbereitung, theils durch Anwendung von chemischen Mitteln (Röstung, Behandlung mit Säuren). Die Vorbereitung des Zinnsteins spielt daher eine Hauptrolle bei der Gewinnung des Zinns. Nun ist es nicht möglich, den Zinnstein vollständig von seinen Beimengungen zu befreien. Es ist daher erforderlich, den noch verbliebenen Rest derselben in eine geeignete Schlacke überzuführen. Auch bei ganz reinem Zinnstein muss eine passende Schlacke gebildet werden, um das aus demselben reducirte Zinn, welches sich bei Berührung mit der Luft sehr leicht oxydirt, vor Oxydation zu schützen. Die Herstellung einer leichtflüssigen Schlacke (aus Eisenoxydul und Kalk) würde aus den bereits angeführten Gründen zur Reduction von Eisen und zur Verschlackung von Zinnoxyd durch den Kalk Anlass geben. Man zieht es daher vor, eine nur verhältnissmässig geringe Menge einer strengflüssigen Schlacke zu bilden, von welcher es sich nicht vermeiden lässt, dass sie eine erhebliche Menge Zinn mechanisch eingeschlossen enthält. Dieselbe muss daher durch Umschmelzen von ihrem Zinngehalte befreit werden, wodurch die Zinngewinnung in die Länge gezogen wird und einen entsprechenden Mehraufwand an Brennstoff bedingt.

Wir haben hiernach bei der Gewinnung des Zinns aus Zinnstein zu unterscheiden

1. die Befreiung des Zinnsteins von schädlichen Gemengtheilen,
2. die Reduction des Zinnsteins.

1. Die Befreiung des Zinnsteins von schädlichen Gemengtheilen.

Die Befreiung des Zinnsteins von dem grössten Theile seiner schädlichen Gemengtheile ist ermöglicht durch das hohe specifische Gewicht desselben, durch die Unveränderlichkeit desselben in der Rösthitze sowie durch seine Unlöslichkeit in Säuren.

In Folge des hohen specifischen Gewichtes des Zinnsteins lassen sich Erden, Quarz, Silicate, sowie die meisten Metalloxyde durch eine mechanische Aufbereitung von demselben trennen.

Die Unveränderlichkeit des Zinnsteins in der Glühhitze gestattet ein

Digitized by Google

Mürbebrennen harter quarziger Erzstücke vor der Aufbereitung, sowie die Entfernung von Schwefel, Arsen und Antimon aus beigemengten Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen durch oxydirende Röstung. Die Unlöslichkeit des Zinnsteins in Säuren gestattet die Entfernung von Wismuth und Kupfer aus dem gerösteten Erze durch Säuren. In manchen Fällen ist der Zinnstein mit Wolframerzen, nämlich mit Wolframit, $(MnFe)WO_4$ oder Scheelit, $CaWO_4$ oder Tungstit, WO_3 gemengt. Wenn derartiger Zinnstein mit alkalischen Zuschlägen (Soda, Natriumsulfat) geschmolzen wird, so bilden sich zuerst wolframsaure und erst später zinnsaure Alkalien. Durch Anwendung einer passenden Menge des Zuschlags lässt sich der Wolframgehalt entfernen, während nur ein geringer Theil Zinn in zinnsaures Salz (Stannat) verwandelt wird. Man hat auf diese Weise den Wolframgehalt des Zinnsteins zu entfernen gesucht, das Verfahren aber später aufgegeben. Als Ursachen werden die hohen Kosten desselben, der beschränkte Markt für wolframsaure Alkalien, der Verlust an Zinn durch die Bildung von Natriumstannat sowie in Cornwall das Verschwinden des Wolframs aus den Zinnerzen angegeben. Da sich die Wolframerze wegen ihres hohen specifischen Gewichtes durch Aufbereitung vom Zinnstein nicht trennen lassen, so sucht man dieselben an den meisten Orten durch Handscheidung und sorgfältiges Ausklauben vom Zinnstein zu trennen.

Bei den Seifenzinnerzen genügt in den meisten Fällen eine mechanische Aufbereitung zur Herstellung von reinem Zinnstein. Bei dem Bergzinnerz dagegen müssen ausser der mechanischen Aufbereitung auch Röstprozesse und in manchen Fällen auch noch Löseprozesse zu Hülfe genommen werden.

Ist das Bergzinnerz stark mit Quarz oder mit quarzigen Gebirgsarten gemengt, so findet wohl vor der Aufbereitung ein Mürbebrennen des Erzes statt, um den Quarz lockerer und dadurch besser geeignet für die Zerkleinerung zu machen (Altenberger Zinnzwitter).

Durch die mechanische Aufbereitung, welcher man die Erze direct oder nach vorgängigem Mürbebrennen unterwirft, werden die Gebirgsarten, Erden, der Quarz sowie die Oxyde der schweren Metalle zum grössten Theil entfernt, während die Schwefel- und Arsenmetalle und die Wolframverbindungen zum grösseren Theile beim Zinnstein verbleiben.

Zur Entfernung von Schwefel und Arsen sowie zur Ueberführung der an diese Elemente gebundenen Metalle in Oxyde werden die Erze einer oxydirenden Röstung unterworfen, welcher man zur Entfernung der durch dieselbe gebildeten Metalloxyde wieder ein Verwaschen folgen lässt. Enthalten die Erze grössere Mengen von Arsen (Cornwall), so werden sie zur Entfernung der letzten Antheile dieses Elementes nach dem Verwaschen einer zweiten Röstung und dann einem nochmaligen Verwaschen unterworfen. Enthalten sie Kupfer und Wismuth, so werden die durch die Röstung gebildeten Oxyde dieser Metalle vor dem weiteren Verwaschen durch Säuren (verdünnte Schwefelsäure bzw. Salzsäure) ausgezogen.

Digitized by Google

Der wolframhaltige Zinnstein wurde früher nach dem Verwaschen durch Schmelzen der Erze mit Soda oder Glaubersalz entfernt.

Durch eine geschickte Verbindung von Aufbereitung, Röstung und Laugen gelingt es, den Zinngehalt der Erze von 1 bis 2% auf 50 bis 70% zu bringen.

Die Röstung des Zinnsteins.

Das aufbereitete Bergzinnerz, welches noch Schwefelmetalle und Arsenverbindungen, besonders Pyrit, Kupferkies und Mispickel enthält, wird einer oxydirenden Röstung in Flammöfen unterworfen, um Schwefel und Arsen in der Form von Schwefliger Säure bzw. von Arseniger Säure zu entfernen und die betreffenden Metalle in Oxyde zu verwandeln. Die Arsenige Säure wird in Flugstaubcanälen und Flugstaubkammern aufgefangen, während man die Schweflige Säure entweichen lässt.

Die aufbereiteten Erze enthalten gewöhnlich schon 25 bis 30% Zinn.

Da grössere Mengen von Arsen sich durch eine einmalige Röstung nicht entfernen lassen, so muss dieselbe bei Erzen mit hohem Arsengehalte wiederholt werden.

Die chemischen Vorgänge bei der oxydirenden Röstung eines zerkleinerten Gemenges von Zinnstein, Pyrit, Kupferkies, Arsenikkies, Mispickel, Wismuth und Verbindungen des Wolframs, wie es häufig das Material für die Zinngewinnung bildet, sind die nachstehenden.

Der Pyrit wird unter Entwickelung von Schwefliger Säure theils in Eisenoxyd, theils in Eisensulfat verwandelt. Das letztere wird durch Erhöhung der Temperatur in Eisenoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Die Schwefelsäure wirkt auf die übrigen Schwefel- und auch auf die Arsenmetalle oxydirend ein. Der Kupferkies wird in ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupfersulfat verwandelt. Der Zinnstein bleibt bis auf einen kleinen Theil, welcher in Zinnsulfat verwandelt wird, unverändert. Wismuth wird in Wismuthoxyd verwandelt. Das Arseneisen verliert den grössten Theil des Arsens in der Form von Arseniger Säure. Ein geringer Theil der letzteren wird in Arsensäure verwandelt und bildet mit einem Theile des Eisens Eisenarseniat.

Der Arsenikkies wird unter Entbindung von Schwefliger Säure und Arseniger Säure in ein Gemenge von Eisenoxyd, Eisensulfat und Eisenarseniat übergeführt. Die Verbindungen des Wolframs bleiben unverändert. Das in den Erzen enthaltene Kupfer sucht man nach Möglichkeit in Kupfersulfat zu verwandeln, um das letztere aus dem Röstgute durch Wasser auszulaugen.

Als Ergebniss der Röstung erhält man ein Gemenge von Zinnstein, Oxyden des Eisens, Kupfers, Wismuths, aus Sulfaten des Kupfers und Eisens, wenig Zinnsulfat, Eisenarseniat, Wolframverbindungen und geringen Mengen unzersetzter Schwefel- und Arsenmetalle.

Das Eisenarseniat ist in der Hitze ziemlich beständig. Zur Zer-

Digitized by Google

legung desselben mengt man daher wohl Kohlenpulver oder kohlehaltige Körper (Sägemehl, Tannennadeln) unter die Röstmasse. Das arsensaure Eisen wird hierdurch in Eisenoxyd verwandelt, indem die Arsensäure durch die Kohle unter Bildung von Kohlensäure in Arsenige Säure und Arsensuboxyd verwandelt wird.

Als Röst-Flammöfen wendet man sowohl Oefen mit feststehender Erhitzungskammer als auch Ofen mit ganz oder theilweise beweglicher Erhitzungskammer an. Die Röstöfen mit ganz oder theilweise beweglicher Erhitzungskammer sind an solchen Orten am Platze, an welchen die Arbeitslöhne hoch sind, die Erze grosse Mengen von Schwefel- und Arsenmetallen enthalten und grosse Mengen von Erzen zu verarbeiten sind. Das ist beispielsweise der Fall in England (Cornwall), wo die Oefen mit feststehender Erhitzungskammer zum grössten Theile durch Oefen der gedachten Art verdrängt worden sind.

In der neuesten Zeit sind daselbst die Oefen mit theilweise beweglicher Erhitzungskammer (Brunton-Oefen) wieder den leistungsfähigeren Oefen mit vollständig beweglicher Erhitzungskammer (Oxland-Oefen) gewichen.

Die Oefen mit feststehender Erhitzungskammer

besitzen eine elliptische, rechteckige oder quadratische Sohle mit nur einer Arbeitsöffnung an der der Feuerung gegenüberliegenden kurzen Seite. Die Länge der Heerdsohle beträgt zwischen 2,2 und 4,57 m, die Breite (bei elliptischer Sohle die grösste Breite) 1,54 bis 3,4 m; die Höhe des Gewölbes über dem Heerde beträgt 0,32 bis 0,6 m. Der Einsatz in den Ofen schwankt je nach der Grösse desselben zwischen 500 und 1000 kg.

Die Einrichtung des in Sachsen angewendeten Röstofens ist aus den Figuren 278 und 279 ersichtlich. Die Abmessungen desselben ergeben sich aus den eingeschriebenen Zahlen.

Das Erz wird auf dem Gewölbe des Ofens getrocknet und dann durch die Oeffnung a in die Erhitzungskammer herabgelassen; d ist die Esse, c ein Canal zum Abführen der Arsenigen Säure in die Condensationskammern (Giftfänge, Giftthürme). Die Esse d kann durch einen Schieber b vom Erhitzungsraume abgeschlossen werden; ebenso kann der Canal c zum Abführen der Arsenigen Säure durch einen Schieber oder eine Drosselklappe von der Erhitzungskammer abgeschlossen werden.

Beim Rösten arsenhaltiger Erze in diesem Ofen wird zuerst die Esse abgeschlossen. Dann wird stark gefeuert. Es entstehen grosse Mengen von Arseniger Säure, welche, da die Esse geschlossen ist, in die Condensationsräume treten müssen. Wenn die Entwickelung von Arseniger Säure aufhört, mengt man Kohlen unter die Röstmasse, um das entstandene Eisenarseniat zu zerstören, schliesst den Condensationscanal vom Ofen ab und entfernt den Schieber, welcher die Fuchsöffnung verschlossen hielt. Die Gase nehmen nun ihren Weg durch die Esse in das Freie.

Digitized by Google

Enthalten die Erze nur sehr wenig oder gar kein Arsen, so lässt man die Röstgase und Verbrennungsgase lediglich durch die Esse abziehen. Bei Erzen dieser Art feuert man zuerst schwach und steigert die Temperatur mit abnehmendem Schwefelgehalt der Röstmasse.

Während der Röstung muss die Röstpost gehörig durchgekrählt und zeitweise gewendet werden, um die einzelnen Theile derselben fortwährend mit der Luft in Berührung zu bringen und um ein Zusammensintern derselben zu verhüten.

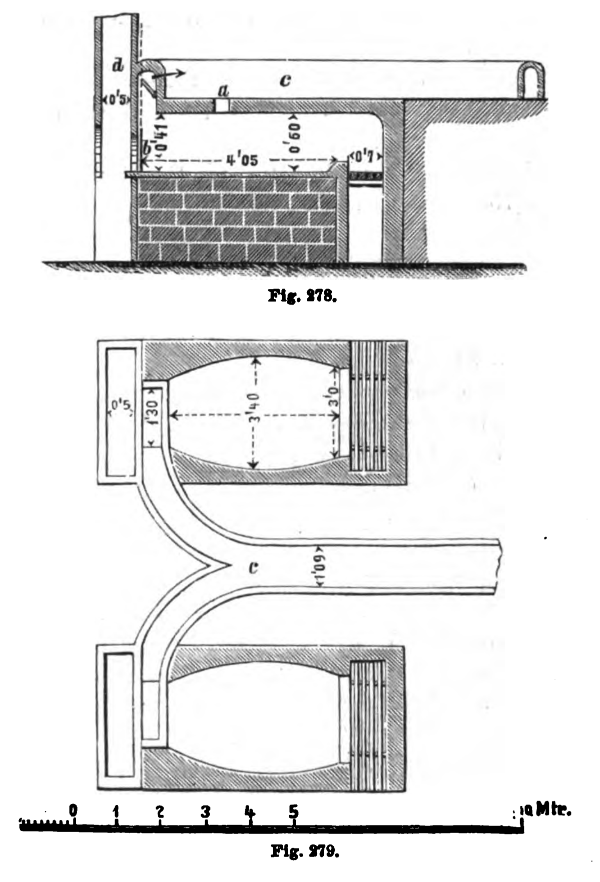


Fig. 278.

Fig. 279.

Der Einsatz beträgt 600 bis 750 kg. Die Dauer der Röstung hängt von dem Arsengehalte der Erze ab und beträgt bei arsenfreien Erzen 6 bis 8 Stunden, bei arsenhaltigen Erzen bis 24 Stunden. Zur Bedienung des Ofens sind 1 bis 2 Arbeiter erforderlich.

Zu Tostedt (Lüneburger Heide) wendet man Oefen mit 2 Arbeitsthüren an einer langen Seite des Ofens an. Der Einsatz beträgt 800 bis 1000 kg. In 24 Stunden werden je nach dem Schwefelgehalte der Erze 800 bis 2000 kg Erz bei einem Kohlenverbrauch von 800 kg abgeröstet.

Digitized by Google

Zur Bedienung von 2 Oefen in der Schicht ist 1 Mann erforderlich.

Zu Par in Cornwall standen Oefen mit elliptischem Heerde von 2,2 m Länge, 1,57 m Breite und 0,42 m Gewölbehöhe in der Mitte des Ofens im Betriebe. Der mehrere hundert Meter lange Canal zum Auffangen der Arsenigen Säure war 2 m hoch, 2,5 m weit und mit alternirend gestellten Scheidewänden versehen. Am Ende desselben befand sich eine hohe Esse. Der Einsatz betrug 500 bis 600 kg, welche 10 bis 13 Stunden lang im Ofen blieben und bei schwacher Rothglühhitze in Zeiträumen von je 20 bis 30 Minuten durchgekrählt wurden. Der Kohlenverbrauch betrug 100 bis 130 kg.

Bei einem grösseren Arsengehalte der Erze wurden dieselben verwaschen und dann einer zweiten 8 bis 10stündigen Röstung unterworfen.

Zu Treleighwood in Cornwall hatte der Heerd 2,40 m im Quadrat, der Feuerraum 0,75 m im Quadrat. Zur Röstung von 1 t Erz wurden 150 kg Kohlen verbraucht.

Oefen mit theilweise beweglicher Erhitzungskammer.

Von den Oefen dieser Art ist der in Cornwall angewendete Röstofen von Brunton zu erwähnen.

Die Einrichtung desselben ist aus den Figuren 280 und 281 ersichtlich. a ist der auf einer stehenden Welle befestigte drehbare Heerd. Derselbe besteht aus einem Eisengerippe, welches einen aus Eisenblech hergestellten, auf seiner oberen Fläche mit concentrischen Rippen versehenen Teller trägt. Zwischen den Rippen ist eine Lage von feuerfesten Steinen eingemauert. Der Heerd hat die Gestalt eines flachen Kegels, dessen Mantel eine Neigung von 0,019 m auf je 0,3048 m besitzt. Der Durchmesser desselben schwankt zwischen 2,5 und 4,25 m. (Im vorliegenden Falle beträgt derselbe 4 m.) Die den Heerd tragende stehende Welle, auf welcher ein grosses Zahnrad aufgekeilt ist, wird durch das Wasserrad A bzw. durch das Räderpaar k und das conische Getriebe i gedreht. In der Stunde macht der Heerd $1\frac{1}{2}$ Umdrehungen[1]). Das Heerdgewölbe liegt 0,28 m über der Heerdfläche. e ist die Oeffnung zum Eintragen der Erze. Dasselbe geschieht mit einer automatischen Aufgebevorrichtung. Ueber dem Heerde sind 2 bis 3 unbewegliche Röstkrähle f mit schiefen Zinken von je 0,08 m Länge in einem Rahmen aufgehangen. Bei der Drehung des Heerdes werden die Erze durch die schiefstehenden Zinken der Röstkrähle allmählich von der Mitte nach der Peripherie desselben vorgeschoben und gelangen schliesslich vor die mit einer beweglichen Schnauze g versehene Austragöffnung. Hier werden sie je nach der Stellung der Schnauze abwechselnd in eine der beiden Kammern h ausgetragen. Die Schnauze wird mit Hülfe der Klinke l abwechselnd über die gedachten

[1]) Phillips. Elements of Metallurgy, p. 513. London 1891.

Digitized by Google

Kammern gelegt. Die letzteren werden während der Entleerung derselben durch Schieber verschlossen.

In einem derartigen Ofen werden in 24 Stunden 2 bis $2^1/_2$ t Erz abgeröstet. Der Steinkohlenverbrauch auf die t Röstgut beträgt 125 kg.

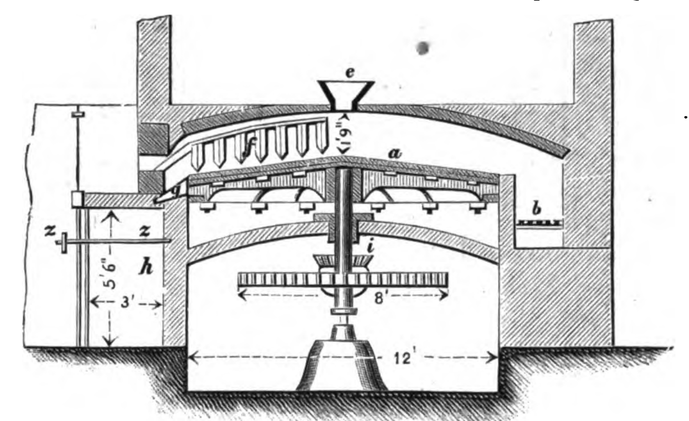


Fig. 280.

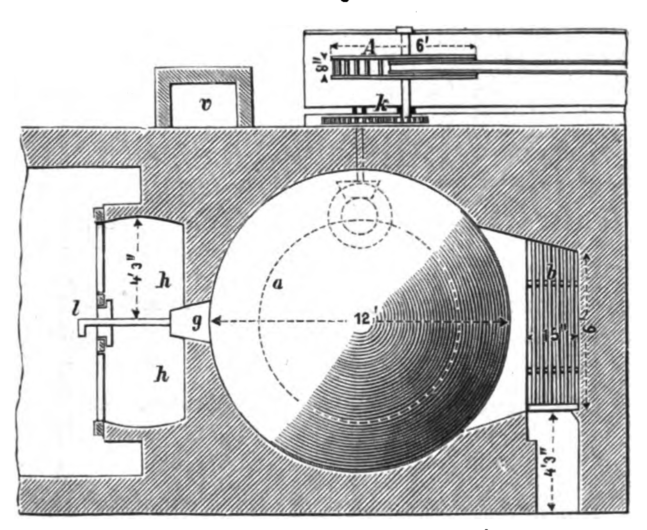


Fig. 281.

Das Röstgut wird durch Verwaschen auf 70 % Zinnsteingehalt concentrirt. Bei der nun folgenden zweiten Röstung werden in 24 Stunden 3 t Erz durchgesetzt.

Der Brunton'sche Röstofen ist in der letzten Zeit auf einer Reihe von Werken durch den rotirenden Ofen von Hocking und Oxland ersetzt worden.

Digitized by Google

Oefen mit beweglicher Erhitzungskammer.

Von den Oefen dieser Art hat sich der in Cornwall angewendete Ofen von Hocking und Oxland als besonders geeignet für die Röstung

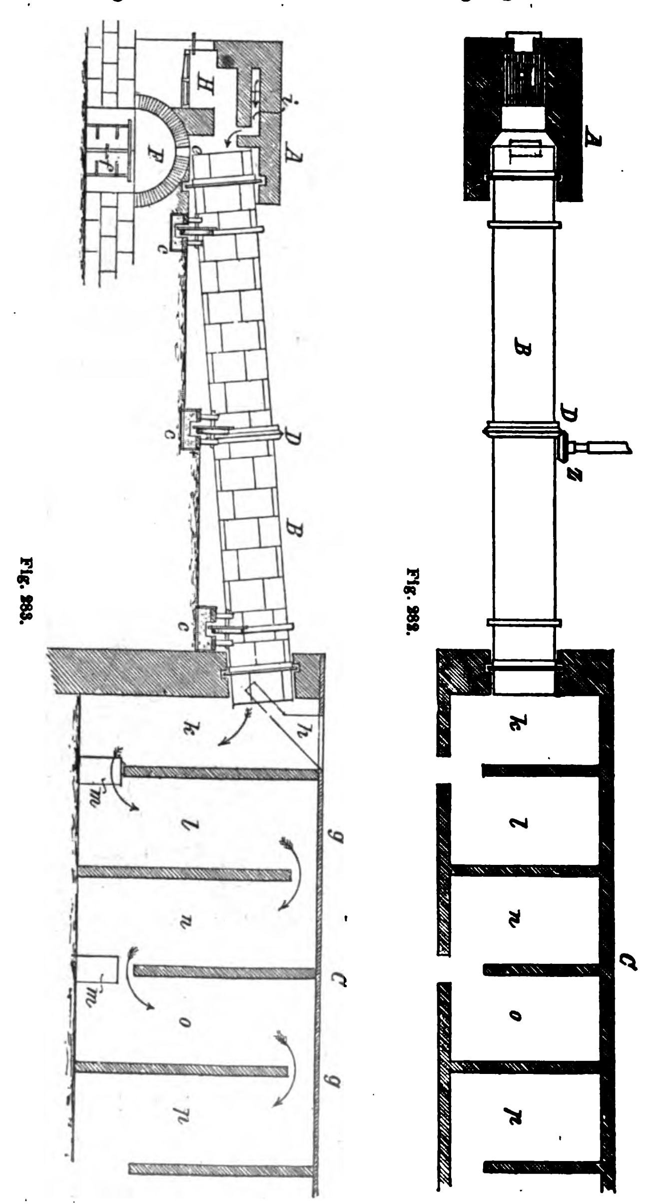


Fig. 283.

Fig. 282.

arsen- und schwefelreicher Zinnerze erwiesen. Die Einrichtung desselben, wie er auf den englischen Zinnhütten angewendet wird, ist aus den

Digitized by Google

Figuren 282 und 283 ersichtlich. B ist der 9 bis 12 m lange rotirende Cylinder von 1,2 bis 1,8 m Durchmesser i. L. Derselbe ist aus Kesselblech hergestellt und mit einem Futter aus feuerfesten Steinen versehen. Um das Erz bei der Drehung des Cylinders emporzuheben, sind in dem Futter des Cylinders 4 hervorstehende Längsrippen aus feuerfesten Steinen angebracht (siehe Bd. I, Fig. 64), zwischen welchen sich das Erz befindet. Die Neigung des Cylinders hängt von der Natur des zu röstenden Erzes ab. Bei Erzen, welche sich rasch abrösten lassen, ist sie grösser als bei Erzen, welche längerer Zeit zur Röstung bedürfen. Der Cylinder ist mit 3 Laufkränzen versehen, welche ihrerseits auf Gleiträdern c ruhen. Die Bewegung des Cylinders erfolgt durch Eingreifen des conischen Rades Z in den am Umfang des Cylinders angebrachten Zahnkranz D. H ist die Rostfeuerung. Die für die Oxydation erforderliche Luft tritt durch den im Gewölbe A der Rostfeuerung angebrachten Canal i in angewärmtem Zustande in den Cylinder. Das Erz wird mit Hülfe einer automatischen Aufgabevorrichtung durch den Trichter h am oberen Ende des Cylinders aufgegeben. Bei der Drehung des letzteren wird es durch die hervorstehenden Längsrippen gehoben und fällt, sobald es seinen natürlichen Böschungswinkel erreicht hat, herab. Hierbei kommt es mit den heissen Gasen und der Luft in vielfache Berührung und wird geröstet. An dem unteren Ende des geneigten Cylinders angekommen, gelangt es durch den Schlitz e in die gewölbte Kammer F, aus welcher es nach Oeffnung des Thors f herausgezogen wird. Der Cylinder macht je nach der Natur der Erze in der Minute 3 bis 8 Umdrehungen. Die heissen Gase und Dämpfe treten am oberen Ende des Cylinders aus und gelangen in ein System von Flugstaubkammern k, l, n, o, p u. s. f., in welchen die Arsenige Säure niedergeschlagen wird, und dann in eine Esse. Die Entfernung des niedergefallenen Flugstaubs erfolgt durch Oeffnungen m, welche während des Betriebes vermauert sind. Die Flugstaubkammern sind mit Gusseisenplatten abgedeckt, auf welchen die zu röstenden Erze getrocknet werden.

Zur Wartung des Ofens ist ein Arbeiter und ein Junge in der 8stündigen Schicht erforderlich. Der Brennstoffverbrauch desselben ist aber erheblich geringer und das Durchsetzquantum erheblich grösser als beim Brunton-Ofen. Je nach dem Schwefel- und Arsengehalte des Erzes werden in 24 Stunden 20 bis 25 t Erz abgeröstet bei einem Steinkohlenverbrauche von 50 kg Kohle auf 1 t Erz.

Behandlung des Röstgutes.

Enthalten die einmal gerösteten Erze Kupfer, so werden sie zuerst mit Wasser behandelt, um das durch die Röstung gebildete Kupfersulfat auszuziehen; alsdann setzt man zur Auslaugung des Kupferoxyds Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zu. Aus den Laugen wird das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen.

Digitized by Google

Durch die Salzsäure werden auch Eisenoxyd und Wismuthoxyd aus dem Röstgute ausgelaugt.

In Sachsen (Altenberg), wo die Erze wismuthhaltig sind, wird das Röstgut in Holzbottichen mit Salzsäure mehrere Stunden lang umgerührt. Die hierdurch erhaltene Lösung von Chlorwismuth wird zur Ausfällung von basischem Chlorwismuth in einem zweiten Bottich mit Wasser verdünnt und dann in eine Reihe von Kästen geleitet, in welchen sich das basische Chlorwismuth absetzt. Das letztere wird von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und dann in Graphittiegeln mit Kalk und Kohle auf Wismuth verschmolzen.

Entfernung des Wolframs aus den gerösteten Erzen.

Das Wolfram, welches weder durch Aufbereitung, noch durch Auslaugen mit Säuren, noch durch Röstung aus den Erzen entfernt werden kann, hat man lange Zeit hindurch auf der Drake Wall Mine durch

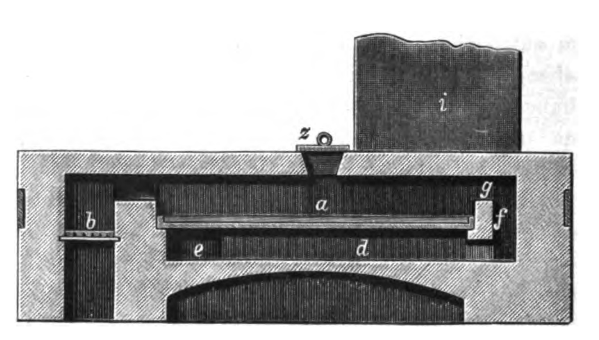


Fig. 284

Schmelzen der gerösteten und verwaschenen Erze mit Soda beseitigt. Dieses von Oxland angegebene Verfahren besteht in der Ueberführung des Wolframs in wolframsaures Natrium, welches Salz durch Wasser in Lösung gebracht werden kann. Der Prozess wird in einem Flammofen ausgeführt, dessen Heerd durch eine gusseiserne Pfanne gebildet wird.

Die Einrichtung des Ofens ist aus der Figur 284 ersichtlich. a ist die gusseiserne Pfanne, in welche der Einsatz durch eine im Gewölbe des Ofens angebrachte Oeffnung z eingebracht wird. b ist die Rostfeuerung, g der Fuchs. Die Flamme bestreicht zuerst die Pfanne und zieht dann durch den senkrechten Canal f unter dieselbe, um schliesslich durch den Canal e nach der Esse zu ziehen. Der Gesammteinsatz für den Ofen schwankt zwischen 500 und 550 kg. Je gröber der Zinnstein, um so grösser kann der Einsatz sein. Man bringt zuerst das Erz in den Ofen und fügt die Soda erst zu, wenn dasselbe rothglühend geworden ist. Dann werden die Massen gehörig durchgeschaufelt und zur Rothglut gebracht. Der Zusatz von Soda muss so bemessen werden, dass ein geringer

Digitized by Google

Ueberschuss über die zur Bildung von wolframsaurem Natrium erforderliche Menge derselben vorhanden ist.

Die Masse im Ofen darf nicht zu einem Ganzen zusammenschmelzen, sondern die Zinnsteinkörner müssen die einzelnen Theile derselben trennen. Der Einsatz bleibt $2^1/_2$ bis 3 Stunden im Ofen und wird dann portionenweise durch eine Oeffnung im Heerd in ein unter demselben befindliches Gewölbe gezogen. In 24 Stunden werden in einem Ofen 3 bis 4 t Erz bei einem Brennstoffaufwand von 308 kg Steinkohlen durchgesetzt. Die noch heisse Masse wird in Laugebottiche gebracht und in denselben mit Wasser behandelt. Die erhaltene Lauge wird entweder bis zur Krystallisationsdichte oder bis zur Trockene eingedampft, in welchem letzteren Falle man ein Salz mit 70 % wolframsaurem Natrium erhält.

Der beim Auslaugen verbliebene Rückstand wird verwaschen, um die noch in demselben verbliebenen Oxyde von Eisen und Mangan, welche von den Wolframverbindungen herrühren, aus demselben zu entfernen.

Dieses Verfahren, welches lange Zeit hindurch auf Drake Walls Mine in Cornwall in Anwendung stand, ist in Folge der Bildung von Stannaten mit Zinnverlusten verbunden und liefert Wolframverbindungen, welche in Folge ihrer beschränkten Verwendung in der Technik nur einen geringen Werth besitzen. Es wird daher gegenwärtig wegen seiner Kostspieligkeit nur noch ausnahmsweise angewendet.

Anstatt der Soda hat man auch das billigere Glaubersalz oder Natriumsulfat angewendet. Hierbei setzt man zur Zerlegung der Schwefelsäure Kohle zu. Die Schwefelsäure wird bei gleichzeitiger reducirender Flamme zu Schwefliger Säure reducirt, welche entweicht. Alsdann giebt man eine oxydirende Flamme, bei welcher sich aus dem Wolfram wolframsaures Natrium und die Oxyde des Eisens und Mangans bilden. Der Einsatz beträgt 450 kg. In 24 Stunden werden 4 Einsätze verarbeitet. Die noch glühenden Massen werden in mit Wasser gefüllten Cisternen ausgelaugt. Laugen und Rückstand werden in gleicher Weise behandelt wie bei der Anwendung von Soda. Auch dieses Verfahren, welches in der Ausführung grosse Vorsicht erfordert, ist aus den nämlichen Gründen wie das Sodaverfahren aufgegeben worden.

Von Michell ist vorgeschlagen worden, bei einem gleichzeitigen Kupfergehalte der Erze dieselben einer chlorirenden Röstung mit Kochsalz zu unterwerfen, um das Wolfram in wolframsaures Natrium, das Kupfer in Kupferchlorid überzuführen. Arsen, Antimon und Wismuth sollen hierbei als Chlorverbindungen verflüchtigt werden. Aus der erhaltenen kupfer- und wolframhaltigen Lauge soll durch Eisen das Kupfer und dann durch Chlorcalcium das Wolfram als wolframsaures Calcium niedergeschlagen werden. Auch dieses Verfahren, welches zeitweise in Böhmen und Cornwall in Anwendung gestanden haben soll, ist wieder aufgegeben worden.

Gegenwärtig sucht man die Wolframerze nach Möglichkeit durch Ausklauben von den Zinnerzen zu trennen.

Digitized by Google

Das einmal geröstete und darauf verwaschene Erz wird, wenn es frei von Schwefel- und Arsenmetallen ist oder nur noch sehr geringe Mengen davon enthält, auf Zinn verschmolzen. Enthält es dagegen noch erhebliche Mengen von Schwefel- und Arsenmetallen, wie es auf einigen Werken in Cornwall der Fall ist, so wird es zur Entfernung der letzten Antheile von Arsen und Schwefel einer nochmaligen Röstung und zur Entfernung des hierbei gebildeten Eisenoxyds einem nochmaligen Verwaschen unterworfen. Das so behandelte Erz wird dann auf Zinn verschmolzen. Die Röstung und das Verwaschen werden in den nämlichen Apparaten ausgeführt wie die erste Röstung und das erste Verwaschen des Röstgutes.

In Sachsen, Böhmen und auf einer Reihe englischer Werke wird nur einmal geröstet und darauf aufbereitet. Die Aufbereitung des Röstgutes geschieht durch Verwaschen (in Cornwall mit Hülfe von Roundbuddles und Schlämmbottichen), nur ausnahmsweise (Abertham bei Bärringen in Böhmen) mit Hülfe von Schleuderrädern.

2. Die Reduction des Zinnsteins.

Die Reduction des Zinnsteins geschieht durch ein reducirendes Schmelzen desselben mit Kohle. Hierbei darf, falls nicht Auflockerungsmittel angewendet werden müssen und falls nicht erhebliche Mengen fremder Körper zu entfernen sind, nur soviel Schlacke gebildet werden, dass das aus dem Zinnstein reducirte Zinn vor Oxydation durch die Luft geschützt ist. Der Grund hiervon liegt in der Eigenschaft des Zinnoxyds, sowohl die Rolle einer Säure als auch die einer Base spielen zu können und in Folge dessen leicht in die Schlacke zu gehen. Das in die Schlacke gegangene Zinnoxyd lässt sich zwar bei Anwendung der erforderlichen Temperatur zu Metall reduciren; das letztere ist aber durch gleichzeitig aus der Schlacke mit reducirte Metalloxyde, besonders durch Eisen und wenn vorhanden auch durch Kupfer verunreinigt. Ausserdem werden stets von der Schlacke Körner von Zinn eingeschlossen. Der erste Grundsatz bei der Reduction des Zinnsteins ist daher der, die Menge der Schlacke so gering wie möglich ausfallen zu lassen. Es ist daher erforderlich, die Erze vor dem Verschmelzen durch die gedachten Vorbereitungsarbeiten (Aufbereitung, Röstung, Auslaugen) so reich wie möglich an Zinn zu machen. Sind Wolframverbindungen in den zu verschmelzenden Erzen zurückgeblieben, so geht das Wolfram beim Schmelzprozess theils in das Zinn über, theils wird es verschlackt und macht die Schlacke strengflüssig.

Der Reductionsprozess kann sowohl in Schachtöfen als auch in Flammöfen ausgeführt werden.

Schachtöfen sind nur da anwendbar, wo Holzkohlen billig beschafft werden können. Koks würden wegen ihres hohen Aschengehaltes, welcher verschlackt werden muss, die Bildung einer verhältnissmässig grossen Schlackenmenge bedingen und sind daher nicht anzuwenden.

Digitized by Google

Ist das Erz, wie es in den meisten Fällen durch die Vorbereitungsarbeiten erfordert wird, in Pulverform vorhanden, so müssen Auflockerungsmittel, gewöhnlich Schlacken, zugesetzt werden, wodurch die Schlackenmenge vergrössert und eine vermehrte Verschlackung von Zinn herbeigeführt wird.

Das in den Schachtöfen hergestellte Zinn fällt in Folge der in denselben bewirkten stärkeren Reduction unreiner aus als das in Flammöfen hergestellte Zinn.

Es können zwar in den Schachtöfen fremde flüchtige Körper besser entfernt werden als in den Flammöfen, dafür ist aber auch der Zinnverlust durch Verflüchtigung grösser als in Flammöfen.

Um die Reduction fremder Metalloxyde und den Uebergang der entsprechenden Metalle in das Zinn nach Möglichkeit zu verhindern, dürfen die Schachtöfen nur eine vergleichsweise geringe Höhe besitzen, wodurch die Leistungsfähigkeit derselben herabgezogen wird. Aus den nämlichen Gründen muss die Temperatur vor den Formen nach Möglichkeit niedrig gehalten worden. Eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Oefen durch die Anwendung von erhitztem Wind ist daher ausgeschlossen. Auch ist das Zinn bei seiner leichten Oxydirbarkeit möglichst rasch dem Einflusse des Gebläsewindes zu entziehen.

Die Flammöfen bedürfen keiner Auflockerungsmittel für pulverförmige Erze, gestatten die Anwendung von festen rohen Brennstoffen sowie von Gasfeuerung und Feuerung mit flüssigen Brennstoffen, besitzen eine grössere Leistungsfähigkeit als die gedachten Schachtöfen und liefern bei den weniger starken reducirenden Einflüssen in denselben ein reineres Zinn als die Schachtöfen.

Sie bedürfen der Einmengung von Kohle als Reductionsmittel unter die Erze. Ist das Reductionsmittel (gewöhnlich magere Steinkohle) sehr arm an Asche, so liefern sie auch eine geringere Schlackenmenge als die Schachtöfen. Dabei ist der Zinnverlust durch Verflüchtigung geringer als bei den Schachtöfen. Ein Nachtheil der Flammöfen ist der, dass die Heerdsohle verhältnissmässig grosse Mengen von Zinn zurückhält, welche erst nach Beendigung der Campagne gewonnen werden können. Auch sind die Schlacken reich an Zinn.

Man wird daher die Reduction der Zinnerze grundsätzlich in Flammöfen vornehmen.

Schachtöfen wird man nur an solchen Orten anwenden, an welchen Holzkohle zu niedrigen Preisen zu beziehen, Steinkohle dagegen theuer ist, wo geringe Mengen von Erzen zu verschmelzen sind und der grössere Theil der Erze in Stückform vorhanden ist.

Es wird daher gegenwärtig der allergrösste Theil des Zinns in Flammöfen hergestellt. Die Schachtöfen, welche früher weit verbreitet waren, haben sich nur an verhältnissmässig wenigen Orten unter den gedachten Bedingungen erhalten.

Digitized by Google

Die Reduction des Zinnsteins in Flammöfen.

Das Verschmelzen des Zinnsteins in Flammöfen geschieht in England, Australien, Frankreich, in Californien und in der letzten Zeit auch auf einer Hütte in Deutschland (Tostedt bei Hamburg).

Die Flammöfen besitzen einen elliptischen, aus feuerfestem Thon hergestellten Heerd von 1,40 bis 3,6 m Länge und 1 bis 2,4 m grösster Breite.

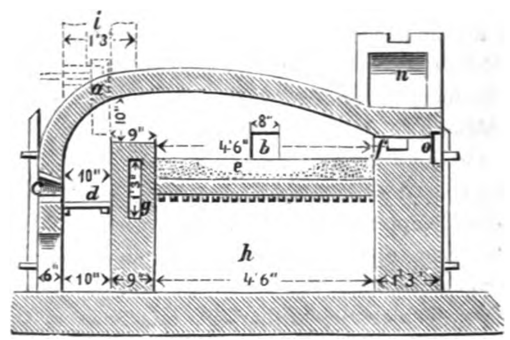


Fig. 285.

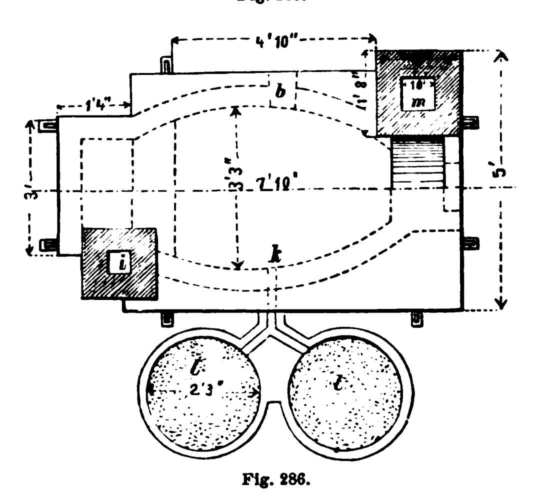


Fig. 286.

Die gegenwärtig in England gewöhnlich angewendete Länge des Heerdes beträgt 3,657 m und die grösste Breite 2,438 m. In Frankreich (Villeder) beträgt die Heerdlänge 3,35 m, die grösste Heerdbreite 2 m und die mittlere Höhe des Gewölbes über dem Heerd 0,325 m. Kleinere Oefen besitzen eine Heerdlänge von 1,41 m, eine grösste Heerdbreite von 1,02 m, eine Heerdbreite an der Feuerbrücke von 0,73 m, an der Fuchsbrücke von 0,37 m. Die Oefen besitzen an der der Feuerung gegenüber liegenden kurzen Seite und in der Mitte der hinteren langen Seite je eine Arbeits-

Digitized by Google

öffnung. An der vorderen Seite befindet sich ein Stichloch mit einem davor liegenden Stechheerd.

Die Einrichtung eines kleineren Ofens mit einem Heerd von $1^1/_2$ m Länge und etwas über 1 m Heerdbreite ist aus den Figuren 285 und 286 ersichtlich. (Die eingeschriebenen Zahlen sind Fuss und Zoll.) e ist der Heerd, b die Arbeitsöffnung zum Einsetzen der Erze, o die Arbeitsöffnung zum Abziehen der Schlacke. Die Heerdsohle ruht auf einem aus Eisenstangen gebildeten Rost, unter welchem sich der Hohlraum h zur Abkühlung des Heerdes befindet. d ist die Rostfeuerung mit dem Schürloch c. g ist die mit einem Kühlcanal (Luftkühlung) versehene Feuerbrücke. f ist die Fuchsöffnung, n der Fuchscanal, m die Esse. i ist eine Nebenesse, in welche durch die im Gewölbe über dem Rost angebrachte Oeffnung a die Feuergase während des Beschickens des Ofens eingeleitet werden, um das Mitreissen von staubförmigem Erz in die Hauptesse zu verhüten. k ist der Stichcanal, welcher ausserhalb des Ofens mit den beiden Stechheerden l in Verbindung steht.

Die Einrichtung eines grösseren Ofens von 3,657 m Heerdlänge und 2,438 m grösster Heerdbreite ist aus den Figuren 287 und 288 ersichtlich. A ist der Heerd, B die Einsetzöffnung, E die Arbeitsöffnung, C die Rostfeuerung mit der Schüröffnung D, G der Stechheerd. H ist ein gusseiserner Kessel, welcher beim Reinigen des Zinns durch Saigern zur Aufnahme des ausgesaigerten Zinns und zum Polen desselben dient. Derselbe ist mit einer besonderen Feuerung versehen. N ist die durch einen geneigten Fuchscanal mit dem Ofen verbundene Esse. Die Stechheerde sind mit feuerfestem Thon gefüttert. Der Einsatz an Zinnerz in die Oefen schwankt je nach der Grösse derselben und dem Zinngehalte zwischen 750 und 4000 kg. Das Erz wird vor dem Einsetzen mit $^1/_5$ seines Gewichtes an magerer, möglichst aschenarmer Steinkohle oder an Anthracit gemengt und nur selten zur Verschlackung der Aschenbestandtheile mit sehr geringen Mengen von Kalk oder Flussspath beschickt. Das Gemenge wird angefeuchtet, um ein Verstäuben desselben beim Einsetzen zu verhüten, und dann durch die Einsatzthüre auf den Heerd gebracht und daselbst ausgebreitet. Das Ausbreiten der Beschickung geschieht vom Schlackenloche aus. Der normale Betrieb, welcher je nach der Grösse der Oefen 6 bis 12 Stunden zur Verarbeitung eines Einsatzes erfordert, gestaltet sich wie folgt. Zuerst wird bei geschlossenen Thüren 5 bis 8 Stunden hindurch ein allmählich verstärktes Feuer gegeben. Nach Ablauf dieser Zeit wird die geschmolzene Masse gehörig durchgerührt. Das Durchrühren geschieht von der Schlackenöffnung aus, weil bei der Lage derselben unter der Esse eine oxydirende Einwirkung der einströmenden Luft auf das Zinn vermieden wird. Darauf wird wieder eine Zeit lang ($^3/_4$ Stunde bis 1 Stunde) starke Hitze gegeben und dann von Neuem durchgerührt. Die Reduction sowohl wie die Scheidung des Zinns von der Schlacke ist jetzt beendigt. Man zieht nun entweder die Schlacke nach vorgängigem

Digitized by Google

Ansteifen derselben durch Kohlenpulver durch das Schlackenloch vom Metallbade ab und sticht dann das Zinn mit nur noch einem geringen Theile Schlacke ab, oder man sticht Metall und Schlacke zusammen ab. Im letzteren Falle lässt man die Schlacke auf dem Metalle im Stechheerde erstarren und hebt sie dann ab. Das Zinn wird entweder in Formen ge-

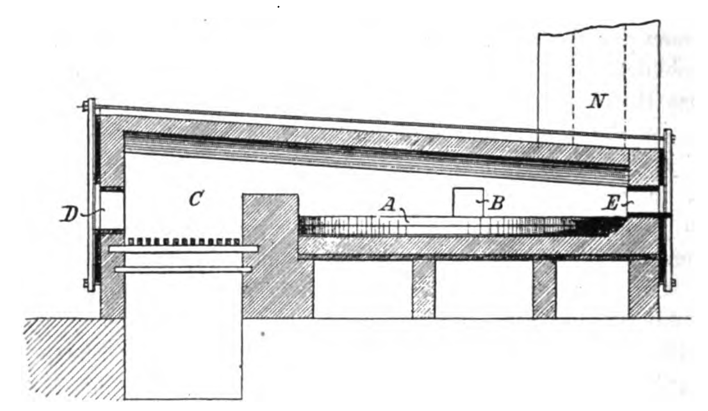


Fig. 287.

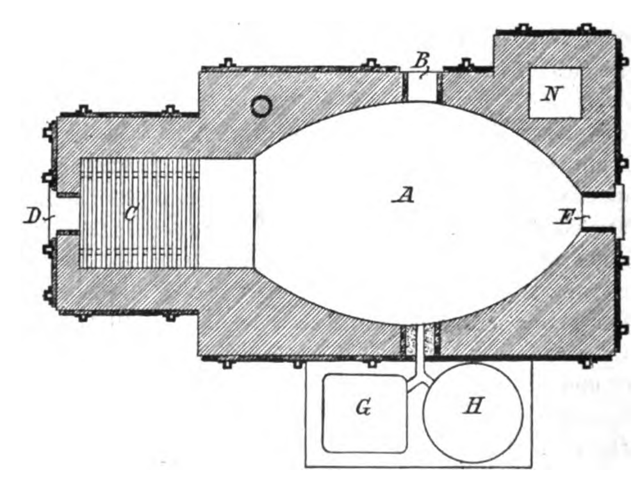


Fig. 288.

gossen oder direct im flüssigen Zustande dem Raffiniren übergeben. Im Heerde verbleibt nach dem Abstechen eine schwammige Schlacke zurück, welche grössere Mengen von Zinn mechanisch eingeschlossen enthält. Dieselbe wird nach dem Abstechen durch das Schlackenloch ausgezogen, worauf der Ofen von Neuem besetzt wird. Der ganze Prozess dauert je nach der Grösse des Einsatzes und der Art der Erze und Brennstoffe 6 bis 12 Stunden. In Cornwall gebraucht man zur Verarbeitung eines Einsatzes von 1100 kg 7 Stunden, in Frankreich für 1500 kg 6 Stunden, in

Digitized by Google

Australien für 1 t 12 Stunden. Der Brennstoffverbrauch beträgt bei Erzen mit 65 bis 75 % Zinn auf 100 Theile Erz 66 bis 120 kg Steinkohlen, bei ärmeren Erzen und grossen Oefen 50 kg. Zur Bedienung des Ofens sind 1 bis 3 Arbeiter in der Schicht erforderlich.

Der Schmelzverlust an Zinn wird zu 5 bis 7 % angegeben[1]).

Als Erzeugnisse des Prozesses erhält man Zinn und Schlacken. Das Zinn wird, falls es von sehr reinen Erzen stammt, im flüssigen Zustande in gusseiserne Polkessel oder in besondere Raffiniröfen gebracht und in denselben raffinirt. Ist es unrein, so wird es vor dem Raffiniren in Blockform gegossen und dann einer Saigerung unterworfen.

Die Schlacken sind Silicate der verschiedenen in den Erzen enthaltenen Metalloxyde und des Zinnoxyds. Beim Vorhandensein von Wolfram in den Erzen enthalten sie auch Wolframsäure. Ihre Zusammensetzung ist eine sehr verschiedene. Sie stellen in vielen Fällen Gemenge von Singulo- und Bisilicaten dar. Ausser Zinnoxyd enthalten sie Zinnkörner mechanisch beigemengt.

Die Zusammensetzung einer von Berthier untersuchten Schlacke, welche beim Flammofenbetrieb zu Poullaouen in Frankreich aus Erzen von Piriac und aufbereiteten zinnhaltigen Abfällen erhalten wurde, ist die nachstehende:

SiO_2	40
SnO_2	8,4
FeO	20,3
MnO	11,1
CaO	3,6
MgO	1,0
Al_2O_3	9,6

Gewöhnlich unterscheidet man drei Arten von Flammofenschlacken, nämlich zinnarme Schlacken, welche abgesetzt werden, zinnreichere Schlacken (5% Zinn) mit mechanisch eingeschlossenen Zinnkörnern, aus welchen durch Aufbereitung die zinnreichen Theile ausgeschieden und in Flammöfen auf Schlackenzinn verschmolzen werden, und die nach dem Abstechen im Heerde des Flammofens verbliebenen, mit viel metallischem Zinn gemengte Schlacken, welche beim Verschmelzen der Zinnerze oder des zinnreichen Waschgutes vom Verwaschen der Schlacken zugesetzt werden.

In Cornwall werden Erze, welche durch die besprochenen Vorbereitungsarbeiten von 2% auf 65 bis 70% Zinngehalt angereichert worden sind und 4 bis 5% Eisen enthalten, mit $^1/_5$ ihres Gewichtes an Anthracit gemengt in Einsätzen von 1100 bis 1200 kg (bei Anwendung grösserer Oefen von 3,657 m Heerdlänge und 2,438 m grösster Heerdbreite) in 7 Stunden verarbeitet. Nur selten schlägt man etwas Flussspath oder Kalk, bei sehr strengflüssigen Erzen etwas Kochsalz zu. Auf 100 Th.

[1]) Engin. and Min. Journal 1892, Vol. 54, No. 1, p. 3.

Digitized by Google

Schlich werden 110 bis 120 kg Steinkohlen (ohne die Reductionskohlen) verbraucht. Aus 100 Gew.-Th. Schlich erhält man 60 Gew.-Th. Rohzinn. Der Schmelzverlust beträgt 6,5%.

In Australien (Sydney, Brisbane) verschmilzt man Erze von 69 bis 70% Zinngehalt in Einsätzen von je 1 t mit australischen Steinkohlen. Die Zeit der Verarbeitung eines Einsatzes beträgt 12 Stunden. Die Erze des Mount Bishop werden durch Aufbereitung auf 47 bis 48% Zinn angereichert und zu Launceston in Tasmania in kleinen Flammöfen der gedachten Art verschmolzen. Der Zinnverlust beträgt 4,27%. Die erhaltenen Zinnblöcke enthalten 99,85% Zinn.

Zu Villeder in Frankreich, wo der Ofen 3,350 m Länge und 2 m grösste Breite besitzt, besteht der Einsatz aus 1500 kg Erz und 300 kg Anthracit. Die Verarbeitung desselben dauert 6 Stunden. In 24 Stunden werden 6 t Erz bei einem Brennstoffaufwand von 9 t Steinkohlen (nicht eingerechnet den zur Reduction dienenden Anthracit) verarbeitet. Zur Bedienung des Ofens ist ein Arbeiter erforderlich.

In San Jacinto (Californien) dient rohes Petroleum als Brennstoff. Das Schmelzen mit diesem Brennstoff stellt sich daselbst billiger als das Schmelzen mit Steinkohle[1]).

Auf der Hütte bei Tostedt in der Lüneburger Heide (Kreis Haarburg) werden (1895) Erze aus Bolivia, Spanien und Afrika mit einem zwischen 40 und 74% schwankenden Zinngehalte nach vorgängiger Röstung in cornischen Flammöfen, einem kleineren und einem sehr grossen, verschmolzen.

In den kleineren Ofen setzt man 1500 bis 1800 kg geröstetes Erz ein und setzt in 24 Stunden 3600 kg Erz bei einem Steinkohlenverbrauch von 2400 kg durch. Die Belegschaft des Ofens beträgt 2 Mann in der Schicht.

Der grosse mit 3 Mann in der Schicht belegte Ofen erhält Einsätze von 3000 bis 4000 kg. In 24 Stunden werden 6600 kg Erz bei einem Steinkohlenverbrauch von 3200 kg durchgesetzt.

Die beim Erzschmelzen fallenden Schlacken enthalten 20 bis 25% Zinn und werden in den nämlichen Flammöfen auf Zinn verschmolzen.

In dem kleinen mit 2 Mann belegten Ofen werden in 24 Stunden 4500 kg Schlacken bei 2200 kg Steinkohlenverbrauch, in dem grossen mit 3 Mann belegten Ofen 9000 kg Schlacken bei 3000 kg Steinkohlenverbrauch durchgesetzt.

Die hierbei fallenden Schlacken werden zur Ausgewinnung ihres Zinngehaltes noch 2 bis 3 Mal in Schachtöfen verschmolzen.

---

[1]) Engin. and Min. Journal 1892. Vol. 54, No. 1, pag. 3.

Digitized by Google

Die Reduction des Zinnsteins in Schachtöfen.

Die Gewinnung des Zinns in Schachtöfen wird in Sachsen, Böhmen, Bolivia, Banca und auf der Halbinsel Malacca ausgeführt.

Die Schachtöfen dürfen nur eine beschränkte Höhe besitzen, weil andernfalls fremde Metalloxyde reducirt und die betreffenden Metalle in

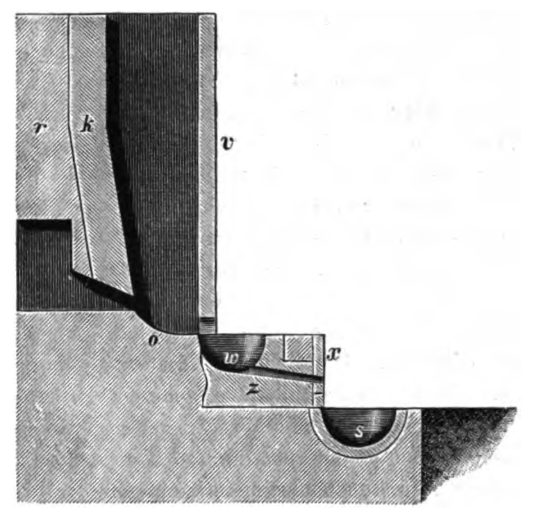


Fig. 289.

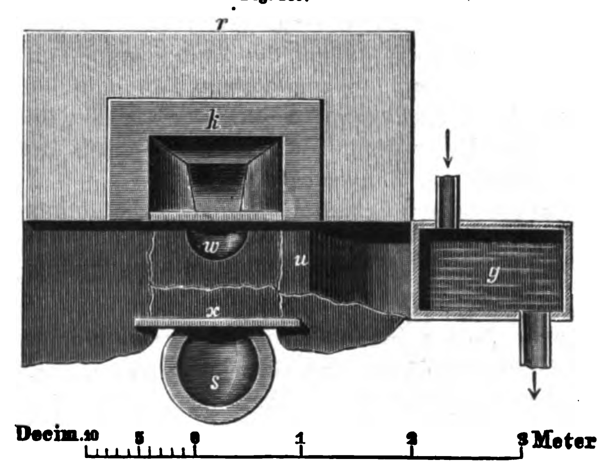


Fig. 290.

das Zinn übergeführt sowie auch Eisensäue gebildet werden. Man geht desshalb nicht über 3 m Höhe hinaus. Da die Reduction des Zinnoxyds eine hohe Temperatur erfordert, so lässt man sich die Oefen nach dem Schmelzraume hin zusammenziehen. Die Weite der Gicht nimmt man nicht über 1 m, die Tiefe des Ofens daselbst zu 60 bis 70 cm.

Digitized by Google

Um das reducirte Zinn möglichst schnell dem oxydirenden Einflusse der Gebläseluft zu entziehen und um das Absetzen von Eisensauen auf der Sohle des Ofens zu verhindern, stellt man die Oefen als Spuröfen und zwar gewöhnlich als Spuröfen mit offenem Auge zu. Um verflüchtigtes Zinn und mechanisch durch den Gasstrom mitgerissenes Erz auffangen zu können, müssen die Oefen mit Flugstaubkammern verbunden werden.

Die Einrichtung des Ofens zu Altenberg in Sachsen ist aus den Figuren 289 und 290 ersichtlich. k ist der 2,83 m hohe aus Granit hergestellte Kernschacht, welcher auf 3 Seiten von dem aus Granit oder Gneiss bestehenden Rauhgemäuer r umschlossen wird. v ist die Vorwand. Die Ofensohle o wird durch eine mit 26° geneigte Granitplatte gebildet, welche wohl noch mit schwerem Gestübbe überzogen wird. Der Horizontalquerschnitt des Schachtraums, welcher sich von oben nach unten verjüngt, ist trapezförmig. Der Gebläsewind wird an der Rückwand des Ofens durch 2 Düsen eingeführt. Die geschmolzenen Massen treten durch das offene Auge des Ofens in den im Vorheerd angebrachten, aus Gestübbe hergestellten Vortiegel w. In demselben scheiden sich Zinn und Schlacke von einander. Die Schlacke lässt man über die Schlackentrift und eine an dieselbe angeschlossene geneigte Eisenplatte u in das Gefäss g fliessen. Dasselbe ist mit Wasser gefüllt, welches durch Zu- und Abfluss desselben auf einer bestimmten Temperatur erhalten wird. Die Schlacke, welche Zinn mechanisch eingeschlossen enthält, soll in dem Wasser abgeschreckt und dadurch für die Zerkleinerung derselben geeignet gemacht werden. Das Zinn wird aus dem Vortiegel durch den Stichcanal z, welcher 0,09 m Weite und in der Eisenplatte x 0,12 m Weite besitzt, in den Stechheerd s abgestochen. Derselbe ist 0,5 m weit, 0,4 m tief und besteht entweder aus Gusseisen oder aus Granit, mit einem Futter aus Lehm. Ueber dem Ofen befindet sich ein in den Figuren nicht dargestelltes System von Flugstaubkammern.

Die Einrichtung des Schachtofens zu Graupen in Böhmen ist aus den Figuren 291, 292 und 293 ersichtlich. Derselbe bläst mit einer Form, ist 2,7 m hoch und besitzt trapezförmigen Horizontalquerschnitt, welcher sich in Folge der Convergenz der Seitenwände von oben nach unten verjüngt. An der Gicht ist von den parallelen Seiten des Trapezes die vordere (Vorwand) 45 cm lang, die hintere 55 cm lang. In der Formebene ist die vordere Seite 25 cm lang, während die Länge der hinteren Seite 35 cm beträgt. Die geneigte Bodenplatte des Ofens besteht aus feinkörnigem Sandstein (früher wurde Porphyr benutzt). Der Kernschacht besteht aus feuerfesten Steinen. Der Ofen bläst mit einer Form.

In Banca stehen dreiförmige Spurofen (Vlandeeren'sche Oefen) mit quadratischem Horizontalquerschnitt von 2,8 m Höhe in Anwendung. Der Wind wird durch Ventilatoren geliefert. Die Einrichtung derselben ist aus den Figuren 294 und 295 ersichtlich[1]). A ist der Schacht; B ist das

[1]) Jaarboek van het Miynwezen in Neederlandsch Oost-Indie 1872.

Digitized by Google

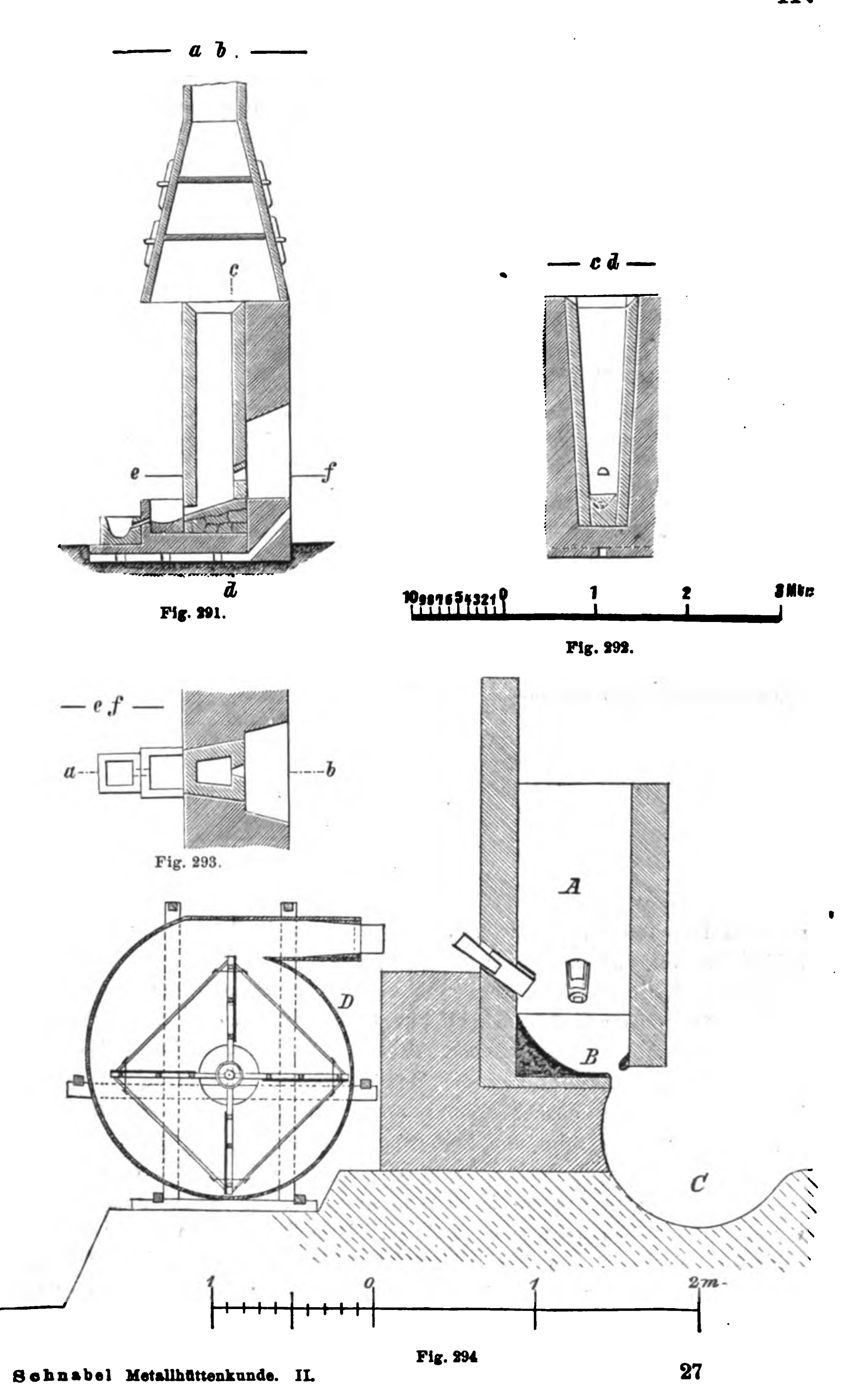


Fig. 291.

Fig. 292.

Fig. 293.

Fig. 294

Digitized by Google

offene Auge des Ofens; C ist der Spurtiegel; EE sind die Formen; D ist der Centrifugalventilator. Diese Oefen sind mit Vortheil an die Stelle der älteren chinesischen Oefen getreten. Das geschmolzene Zinn wird aus den Spurtiegeln in eiserne Formen geschöpft, das zurückbleibende Hartzinn ($FeSn_2$) ausgesaigert und dann verkauft.

Auf der Halbinsel **Malacca** stehen gleichfalls noch Schachtöfen in Anwendung. Dieselben sind indess gegenwärtig zum grossen Theil ausser Gebrauch gekommen. Besonders gilt das von den älteren, von Chinesen betriebenen, aus Holzpfählen und Lehm hergestellten Oefen. Das aufbereitete Zinnerz wird jetzt meistens in Flammöfen verschmolzen. Die älteren chinesischen Schachtöfen wurden aus durch Holzpfähle zusammengehaltenem Lehm hergestellt. Es wurden zu diesem Zwecke 2,5 m lange Pfähle dicht nebeneinander so in die Erde gerammt, dass sie einen umgekehrten abgestumpften Kegel von 2 m Höhe, 1,5 m oberem und 1 m

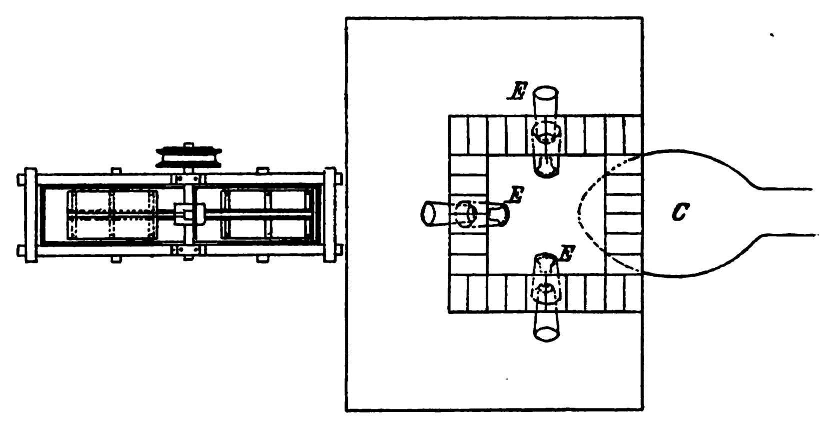


Fig. 295.

unterem Durchmesser darstellten. Durch lange Baststreifen wurden die Pfähle fest verbunden. Der ganze Hohlraum des Kegels wurde mit Lehm ausgestampft, in welchem nun der eigentliche Schachtraum ausgehöhlt wurde. Derselbe war 1,5 m hoch und besass 45 cm oberen Durchmesser und 25 cm unteren Durchmesser. 10 cm über dem Boden befand sich eine Oeffnung zur Einführung des Gebläsewindes. Das primitive Gebläse bestand aus einem ausgehöhlten Baumstamm mit 2 Klappenventilen, in welchem ein Kolben hin- und herbewegt wurde[1]).

Die Schachtöfen der grösseren Werke im Districte von **Perak**, der Halbinsel Malacca, sind aus Ziegeln hergestellte, mit einem Rauhgemäuer versehene Spuröfen mit offenem Auge. Dieselben sind von der Hüttensohle aus gerechnet 2 m hoch. Der Kernschacht besitzt halbkreisförmigen Horizontalquerschnitt von 0,457 m oberem Durchmesser, welcher sich nach

[1]) Cramer. Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 543.

Digitized by Google

unten hin bis zum Durchmesser des Auges des Ofens, d. i. 0,152 m verjüngt.

Der Ofen hat nur eine Oeffnung für den Eintritt des Gebläsewindes,

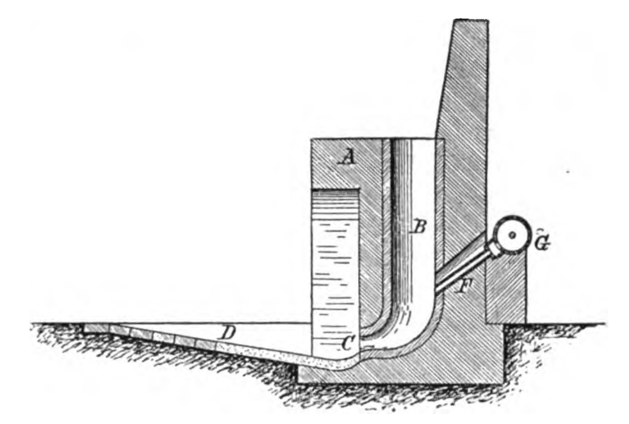


Fig. 296.

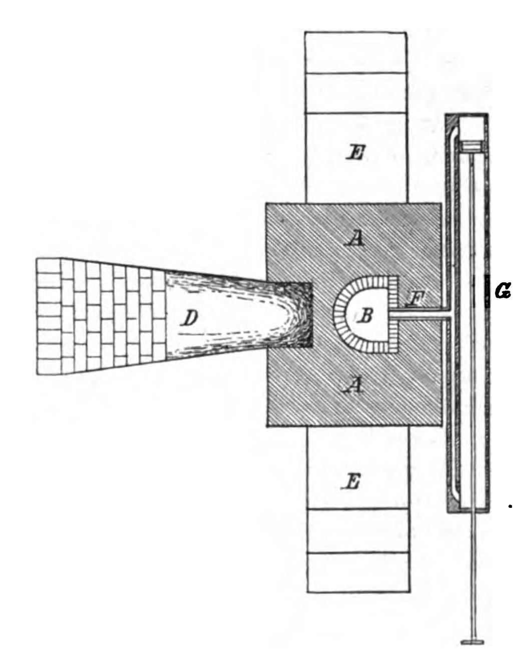


Fig. 297.

welcher in der nämlichen primitiven Weise erzeugt wird wie bei den gedachten Oefen der Chinesen.

Die Einrichtung eines derartigen Ofens ist aus den Figuren 296 und 297 ersichtlich.

Digitized by Google

A ist das Rauhgemäuer, B der Schacht, C das Auge des Ofens, D der Vortiegel, F die um 40 bis 45° geneigte Form, G der Gebläsecylinder. E sind zu der Gicht führende Treppen. Die Bewegung des Gebläsekolbens geschieht durch 3 Arbeiter.

Die Erze werden nur mit Schlacke von der nämlichen Arbeit und auch wohl noch mit zinnreichen Abfällen (Krätzen) beschickt. Die zugeschlagenen Schlacken sollen als Auflockerungs- und als Flussmittel dienen. Ein Zuschlag von basischen Eisenschlacken als Flussmittel ist zu verwerfen, weil derselbe eine Verschlackung von Zinnoxyd und andererseits eine Reduction von Eisen bzw. die Bildung von Eisensauen und den Uebergang von Eisen in das Zinn bewirken würde.

Durch den Kohlenstoff der Holzkohlen bzw. durch das aus denselben entwickelte Kohlenoxyd wird das Zinnoxyd zu Zinn reducirt. Die Beimengungen des Zinnsteins gehen in die Schlacke über. Ein Theil der aus denselben reducirten Metalle (Eisen, Kupfer) geht in das Zinn. Sind die Erze wolframhaltig, so geht das Wolfram theils in die Schlacke, theils in das Zinn über. Ein Wolframgehalt macht die Schlacke strengflüssig. Zinn und Schlacke fliessen zusammen aus dem Ofen in den Vortiegel und trennen sich hier nach ihren specifischen Gewichten. Ist das Zinn eisenhaltig, so sondert sich öfters im Vortiegel eine strengflüssige Zinneisen-Legirung (sog. Härtlinge) ab. Die Schlacke hebt man entweder von dem Zinn ab oder man lässt sie über die Schlackentrift (häufig in ein Gefäss mit Wasser) abfliessen. Das Zinn sticht man gewöhnlich in einen vor dem Vortiegel angebrachten Stechheerd ab.

Der Zuschlag an Schlacken zu dem Erz beträgt bis 50%. Das Durchsetzquantum hängt von der Grösse des Ofens ab und geht bis 3 t in 12 Stunden. Auf 1600 kg Schlich von 50 bis 60% Zinngehalt werden gegen 5,8 cbm Holzkohlen verbraucht. Zur Bedienung eines Ofens sind 1 bis 2 Arbeiter erforderlich. Der Zinnverlust geht bis 15%, wovon 8 bis 9% durch Verflüchtigung von Zinn herbeigeführt werden.

Als Erzeugnisse des Schachtofenbetriebes erhält man Rohzinn, Schlacken und sog. Härtlinge.

Das Rohzinn ist noch nicht rein und muss daher raffinirt werden.

Die Zusammensetzung des Schachtofenrohzinns von Schlaggenwald in Böhmen ist aus der nachstehenden Analyse von Lill ersichtlich.

Sn	97,339
Fe	0,684
Cu	2,726
As	Spur
S	Spur

Die Schlacken stellen Silicate der in den Erzen enthaltenen Metalloxyde, besonders von Eisenoxydul, Manganoxydul, Thonerde, sowie von geringeren Mengen von Kalk und Magnesia dar. Das Zinnoxyd ist theils mit Basen, theils mit der Kieselsäure verbunden, theils ist es als unzer-

Digitized by Google

setzter Zinnstein mechanisch in der Schlacke eingeschlossen. Beim Vorhandensein von Wolfram in den Erzen enthalten die Schlacken auch wolframsaures Eisen und Mangan. Sie stellen hinsichtlich ihrer Silicirungsstufe vielfach Gemenge von Singulo- und Bisilicaten mit veränderlichen Mengen von zinnsauren und wolframsauren Salzen dar. Sie enthalten stets erhebliche Mengen von metallischem Zinn, theils fein vertheilt, theils in der Form gröberer Körner eingeschlossen.

Die Zusammensetzung einiger Schachtofenschlacken vom Verschmelzen der Erze ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

I. von Altenberg nach Lampadius,

II. von Altenberg nach Berthier.

	I	II
SiO_2	20,05	16
SnO_2	25,12	32
WO_3	—	1,0
FeO	30,15	41
MnO	—	1,7
CaO	1,10	3,7
MgO	1,23	1,7
Al_2O_3	5	2,4

Zur Ausgewinnung des Zinngehaltes werden die Schlacken einem wiederholten Verschmelzen mit Kohle in Schachtöfen unterworfen. Beim ersten Schlackenschmelzen, dem sog. „Schlackenverändern", erhält man Zinn (sog. Schlackenzinn) und eine Schlacke, welche noch erhebliche Mengen von Zinn, besonders mechanisch eingeschlossenes metallisches Zinn enthält. Dieselbe wird nochmals verschmolzen und liefert wiederum Schlackenzinn und eine zweite Schlacke, welche noch Zinn mechanisch eingeschlossen enthält. Diese letztere Schlacke sowie auch zinnreiche Schlacken von den vorhergehenden Schmelzungen werden wohl noch einer Aufbereitung unterworfen, um ein an Zinn angereichertes Erzeugniss zu erhalten, welches beim Schlacken- oder Erzschmelzen zugesetzt wird. Gleichzeitig mit den Schlacken werden die beim Verschmelzen und Raffiniren gewonnenen zinnhaltigen Abfälle, wie Saigerdörner, Härtlinge, Gekrätz, Ofenbrüche und Flugstaub zu Gute gemacht. Das Verschmelzen der Schlacken geschieht entweder in den Erzschmelzöfen und dann gewöhnlich im unmittelbaren Anschlusse an das Verschmelzen der Erze oder in besonderen niedrigeren Schachtöfen, welche in Folge ihrer geringen Höhe die Reduction von Eisenoxydul verhindern.

Ausser den Schlacken fallen häufig beim Verschmelzen eisenhaltiger Erze und noch mehr beim Schlackenschmelzen Zinneisen-Legirungen, sogen. Härtlinge, welche sich besonders im Vortiegel absetzen. Diese Legirungen, welche eine weisse oder graue Farbe besitzen, sehr spröde sind und ein krystallinisches Gefüge besitzen, entstehen in Folge der Eigenschaften von Eisen und Zinn, in allen Verhältnissen zu äusserlich

Digitized by Google

homogenen Massen zusammenzuschmelzen. Es sind derartige Legirungen von den Formeln Fe_4Sn (Berthier), $FeSn$ (Deville und Caron) und $FeSn_2$ (Nöllner) nachgewiesen worden.

Die Zusammensetzung einiger Härtlinge von Altenberg in Sachsen ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen.

	I	II	III	IV
Sn	30,50	31,40	32,22	80,89
Fe	61,50	62,60	64,14	17,16
Wo	0,90	1,60	1,64	—
As	1,45	—	—	—
Cu	—	—	—	0,99
Kohle	0,95	—	—	0,96
Schlacke	3,51	2,40	—	—

I, II und III von der Formel Fe_4Sn sind von Lampadius bzw. Berzelius und Berthier untersucht; IV von der Formel $FeSn_2$ ist von Plattner untersucht.

Die Härtlinge werden mit den übrigen Abfallproducten der Zinngewinnung verschmolzen.

Beispiele für den Schachtofenprozess.

Das zu Altenberg und Zinnwald in Sachsen gewonnene, Zinnstein enthaltende Gestein, Zinnzwitter genannt, wird, nachdem es durch Aufbereiten und Rösten von $^1/_2$ % auf 50 bis 60 % Zinngehalt angereichert worden ist, mit 25 bis 50 % Schlacken von der nämlichen Arbeit, mit 6 bis 7 % aufbereitetem Ofengekrätz sowie mit wechselnden Mengen von verwaschenen Schmelzrückständen und Härtlingen in dem oben beschriebenen Schachtofen mit Holzkohlen verschmolzen. Das Schmelzen geschieht ohne Nase. Zinn und Schlacke sammeln sich in dem Vortiegel an, aus welchem die Schlacke in ein Gefäss mit Wasser geleitet wird, während das Zinn in Zeiträumen von je 8 bis 12 Stunden in den Stechheerd abgestochen wird. Bei längerem Verweilen des Zinns im Vortiegel scheiden sich in demselben die gedachten Härtlinge ab. Bei normalem Betriebe soll das aus dem Ofen fliessende Zinn eine rothe Farbe zeigen, während die durch die Form wahrnehmbaren Kohlen eine gelbe Farbe besitzen sollen. Ist die Temperatur zu hoch, so erscheinen die Kohlen vor der Form sowohl wie das aus dem Ofen ausfliessende Zinn weissglühend. In 24 Stunden werden 1600 kg Schlich und 800 kg Schlacken durchgesetzt. Auf 100 kg ausgebrachtes Zinn werden 5,5 bis 6 cbm Holzkohlen verbraucht. Der Zinnverlust beträgt 12 bis 15 %, wovon 8 bis 9 % auf Verflüchtigung kommen. Die Campagnen dauern nur 3 bis 4 Tage. Auf das Erzschmelzen lässt man gewöhnlich in dem nämlichen Ofen das Verschmelzen zinnreicher Schlacken und sonstiger Abfälle von der Zinngewinnung folgen.

Die Schlacken enthalten sowohl unveränderten Zinnstein als auch

Digitized by Google

metallisches Zinn. Man erhält hierbei Schlackenzinn und sog. veränderte, noch erhebliche Mengen von Zinn enthaltende Schlacken, welche einem weiteren Schmelzprozesse in Schachtöfen, dem sog. Schlackentreiben, unterworfen werden.

Als Erzeugnisse des Erzschmelzens erhält man Rohzinn, Schlacken und Härtlinge. Das Rohzinn wird raffinirt (gepolt oder gepauscht). Die Schlacken werden umgeschmolzen, um das in denselben enthaltene Zinn zu gewinnen; die Härtlinge werden nach vorgängigem Rösten beim Schlackenverändern zugeschlagen.

Zu Graupen in Böhmen[1]) werden im Gneiss vorkommende Erze mit einem Zinngehalte von $^1/_2$ bis 10 % im Durchschnitte von 2 % gewonnen. Durch Aufbereitung derselben erhält man sog. röschen Zinnstein mit 68 bis 72 % Zinn und Schliche mit 45 bis 48 % Zinn. Diese Erzsorten werden gemeinschaftlich mit Zinnerzen aus Bolivia verschmolzen. Nur wenn ein Zinn von besonderer Reinheit erzeugt werden soll, wird der rösche Zinnstein für sich verschmolzen. Aus den wismuthhaltigen Erzen wird das Wismuth nach vorgängiger Röstung derselben durch Salzsäure ausgezogen.

Das Verschmelzen der Erze geschieht in dem oben beschriebenen und abgebildeten Ofen. Man schmilzt bei dunkler Gicht und ohne Nase. Als Zuschlag giebt man Schlacken. Nach dem Abstechen wird das Zinn im Stechheerde abgeschäumt und dann in Barrenform gegossen. Die Schlacke, welche gemeinschaftlich mit dem Zinn in den Vortiegel fliesst, wird zeitweise abgehoben und in Wasser abgeschreckt. Steigt die Temperatur im Ofen zu hoch, so werden nasse Kohlengichten aufgegeben. In 24 Stunden werden 1100 bis 1200 kg Erze mit 100 hl Holzkohle durchgesetzt. Die Schlacken enthalten 10 % Zinn.

Auf das Verschmelzen einer Erzgicht lässt man in demselben Ofen das Verändern der zu Erbsengrösse zerkleinerten Schlacken folgen. Bei diesem Prozess giebt man stärkeren Wind als beim Erzschmelzen und vergrössert das Auge des Ofens, welches beim Erzschmelzen 3,5 cm Weite besitzt, auf 7 cm Weite. Auch wird wegen der Dünnflüssigkeit der veränderten Schlacke das Zinn aus dem Vortiegel ausgeschöpft. Wollte man es abstechen, so würde die dünnflüssige Schlacke mitlaufen und den Stich verstopfen. Die veränderten Schlacken werden in Wasser abgelöscht, zerkleinert und nach dem Verschmelzen der von der Verarbeitung der Erze gefallenen Schlacken in dem nämlichen Ofen nachgesetzt. Man nennt dieses zweite Schlackenschmelzen das „Treiben“. Man erhält wieder Zinn und eine zweimal veränderte Schlacke, welche noch metallisches Zinn mechanisch eingeschlossen enthält. Dieselbe wird gepocht und verwaschen. Die hierbei erhaltenen zinnreichen Theile werden bei dem Schlackenschmelzen oder beim Erzschmelzen zugesetzt.

---

[1]) Balling, Metallhüttenkunde S. 520.

Digitized by Google

Die Ofenbrüche werden gleichfalls gepocht und verwaschen.

Auf Banca wird das Erz zuerst aufbereitet und dann in den oben angeführten dreiförmigen Schachtofen von 2,8 m Höhe verschmolzen. Das Schmelzen dauert 12 bis 16 Stunden. In der Tageszeit wird es wegen der grossen Hitze unterbrochen.

In 12 bis 16 Stunden werden 3000 bis 4000 kg Erz verarbeitet, wobei 1500 bis 1900 kg Holzkohlen verbraucht werden. Nachstehend mögen die Betriebsergebnisse einiger Schmelznächte angeführt werden[1]).

Erste Nacht: Ofen I. Von 4 Uhr Abends bis 7 Uhr 45 Min. Morgens (15 St. 45 M.) wurden 4097 kg Erz (mit 23,5 kg Feuchtigkeit) bei einem Verbrauche von 1930 kg Holzkohlen verschmolzen. Man erhielt 50,66 % vom Gewichte des trockenen Erzes an Zinn, nämlich 2063,9 kg (66 Block).

Ofen II. Von 4 Uhr Abends bis 8 Uhr Morgens (16 Stunden) wurden 4034,5 kg Erz (mit 2,362 % Feuchtigkeit) mit 1921 kg Kohlen auf 2210,5 kg Zinn (72 Block) verschmolzen. Das Ausbringen an Zinn betrug 56,12 % vom Gewichte des trockenen Erzes.

Zweite Nacht (2.—3. Novbr.):

Ofen I. Von 5 Uhr 45 Min. Abends bis 7 Uhr 45 Min. Morgens (14 Stunden) wurden 3057,55 kg Erz (mit 1,058 % Feuchtigkeit) bei einem Verbrauche von 1552 kg Holzkohlen auf 1820,5 kg Zinn (59 Block) verschmolzen. Das Ausbringen an Zinn aus dem trockenen Erz betrug 60,10 %.

Ofen II. Von 5 Uhr 45 M. Abends bis 8 Uhr Morgens (14 1/4 Stunden) wurden 3025 kg Erz (mit 1,058 % Feuchtigkeit) bei einem Aufgang von 1552,3 kg Holzkohlen auf 1839,95 kg Zinn (58 Block) verschmolzen. Das Ausbringen an Zinn aus dem trockenen Erz betrug 61,47 %.

Achte Nacht (letzte Nacht).

Ofen I. Von 6 Uhr Abends bis 6 Uhr 45 M. Morgens (12 3/4 St.) wurden 3119,25 kg Erz (mit 2,60 % Feuchtigkeit) bei einem Aufwande von 1516,1 kg Holzkohle auf 1841,3 kg Zinn (58 Block) verschmolzen. Das Ausbringen an Zinn betrug 60,31 % vom Gewichte des trockenen Erzes.

Ofen II. Von 6 Uhr Abends bis 6 Uhr 45 M. Morgens wurden 3138,05 kg Erz (mit 2,50 % Feuchtigkeit) bei einem Aufwande von 1551,9 kg Holzkohle auf 1894,05 kg Zinn (59 Block) verschmolzen. Das Ausbringen an Zinn betrug 61,9 % vom Gewichte des trockenen Erzes. (Es folgte nun das Verschmelzen der Schlacke zusammen mit zinnhaltigen Abfällen.)

Die beim Verschmelzen in den gedachten Oefen erhaltene Schlacke wird unmittelbar nach dem Erzschmelzen einem wiederholten Verschmelzen

---

[1]) Mittheilungen von Herrn Ingenieur Neeb aus dem Jahrb. v. h. Mijnwezen in Ned. Oost-Indie 1878, II. Theil, S. 29 bis 99.

Digitized by Google

in den nämlichen Oefen unterworfen, wobei man noch einen grossen Theil des Zinngehaltes derselben ausbringt.

Im Districte von **Perak** auf **Malacca** werden in den oben abgebildeten und beschriebenen neueren Oefen in 12 Stunden 1300 kg Zinn bei einer gleichen Gewichtsmenge von Holzkohlen erzeugt.

1b) Die Gewinnung des Zinns aus den bei der Verarbeitung des Zinnsteins erhaltenen Zwischenerzeugnissen bzw. Abfällen.

Bei der Verarbeitung des Zinnsteins aus Rohzinn erhält man als zinnhaltige Zwischenerzeugnisse bzw. Abfälle die zinnhaltigen Schlacken, die Härtlinge und die beim Ausgiessen des Zinns auf der Oberfläche des im Stechheerde befindlichen Metallbades entstehenden Krätzen, ferner Flugstaub und Ofenbrüche.

Die **Schlacken der Flammöfen**, welche Seite 413 des Näheren beschrieben sind, setzt man theils ab, theils schmilzt man sie auf Zinn um, theils pocht und verwäscht man sie und schmilzt die hierbei erhaltenen zinnreicheren Theile derselben gleichfalls um.

Die von der Oberfläche des Metallbades abgezogenen Schlacken, in welchen kleine Zinnkörnchen wahrzunehmen sind, werden abgesetzt.

Die Schlacken, in welchen Zinnkörnchen sichtbar sind, werden gepocht und verwaschen. Das hierbei erhaltene zinnreiche Waschgut wird in Flammöfen umgeschmolzen, wobei man Schlackenzinn und absetzbare Schlacken erhält.

Die nach dem Abstechen des Zinns aus dem Heerde im letzteren verbliebenen Schlacken (spongy slags), welche mit grösseren Mengen von metallischem Zinn gemengt sind, werden gewöhnlich beim Verschmelzen der Zinnerze, manchmal auch beim Verschmelzen des zinnreichen Waschgutes vom Verwaschen der Schlacken (Prillons) zugeschlagen.

Die **Schlacken der Schachtöfen**, welche Seite 420 des Näheren beschrieben sind, werden, wie bei der Gewinnung des Zinns bereits dargelegt ist, einem wiederholten Umschmelzen in Schachtöfen, dem sog. Schlackenverändern bzw. Schlackentreiben, unterworfen. Die beim Schlackentreiben erhaltene Schlacke wird, wenn es sich verlohnt, einer Aufbereitung unterworfen, wobei man zum nochmaligen Verschmelzen bzw. als Zusatz beim Erz- oder Schlackenschmelzen geeignete zinnreiche Schlacken erhält.

Das beim Schlackenschmelzen erhaltene Zinn, das sog. Schlackenzinn, ist mindestens eben so rein wie das Zinn vom Verschmelzen der Erze.

Das erste Verändern der Schlacke wird gewöhnlich in den nämlichen Oefen wie das Erzschmelzen im unmittelbaren Anschlusse an das letztere vorgenommen. Das Verändern der hierbei gefallenen Schlacke, das sog. Schlackentreiben, geschieht entweder im unmittelbaren Anschlusse an das erste Verändern der Schlacke in den Erzschmelzöfen oder in besonderen

Digitized by Google

Schachtöfen, den sog. „Schlackentreiböfen". Die Schlacke vom zweiten Verändern bzw. vom Treiben wird entweder abgesetzt oder bei hinreichendem Zinngehalte einer Aufbereitung unterworfen.

Die Schlackentreiböfen sind Spuröfen von geringerer Höhe als die Erzschmelzöfen, um die Reduction von Eisen nach Möglichkeit zu vermeiden. Sie sind in Sachsen 1,7 m hoch, oben 0,85 und unten 0,7 m tief. Der Horizontalquerschnitt ist trapezförmig. Von den parallelen Seiten des Trapezes ist die vordere an der Gicht 0,45 m lang, die hintere ebendaselbst 0,68 m lang. Im unteren Theile des Ofens beträgt die Länge der vorderen Seite 0,38 m, die der hinteren Seite 0,5 m.

Beim Umschmelzen der Schlacken setzt man auch die sonstigen Abfälle von der Verarbeitung des Zinnsteins sowie die Abfälle vom Raffiniren des Zinns zu. Die Windpressung beim Schlackenschmelzen muss grösser sein als beim Erzschmelzen.

Ausser Zinn und Schlacken erhält man bei den Schlackenarbeiten auch die oben erwähnten Zinn-Eisen-Legirungen, die sog. Härtlinge.

Die Zusammensetzung einer Schlacke vom Schlackenschmelzen zu Schlaggenwald in Böhmen ist aus der nachstehenden Analyse von Lill[1]) ersichtlich.

SiO_2	24,06
WoO_3	24,33
SnO_2	10,41
FeO	20,75
MnO	5,64
Al_2O_3	9,00
CaO	3,50
MgO	0,37

Die Zusammensetzung einer Schlacke vom zweiten Schlackenschmelzen zu Altenwald in Sachsen ist nach Berthier die nachfolgende:

SiO_2	27,5
SnO_2	6,3
WO_3	3,0
FeO	48,2
MnO	1,5
CaO	3,4
MgO	1,6
Al_2O_3	8,5

In Banca wird die beim Verschmelzen der Erze gefallene Schlacke im unmittelbaren Anschlusse an das Erzschmelzen in den oben beschriebenen v. Vlandeeren'schen Oefen mit zinnhaltigen Abfällen verschmolzen.

---

[1]) Jahrbuch der K. K. Berg-Akademien Bd. 13. p. 64.

Digitized by Google

Beispielsweise[1]) wurden in zwei Oefen der gedachten Art in 12 Stunden verschmolzen:

82,75	kg	trockene Zinnabfälle,
922,75	-	feuchte Zinnabfälle mit 5,51% Feuchtigkeit,
5580,35	-	zerkleinerte Schlacken mit 5,51% Feuchtigkeit,
3433	-	grobe Schlacken mit 3,44% Feuchtigkeit.

Man erhielt bei einem Aufwand von 3138,4 kg Holzkohle 2433,85 kg Zinn (78 Block).

Die bei diesem ersten Schlackenschmelzen erhaltene Schlacke wurde wiederum mit Zinnabfällen in den nämlichen Oefen auf Zinn und eine dritte Schlacke verschmolzen. Die Beschickung bestand aus:

3	kg	trockenem Zinnabfall,
42,5	-	feuchtem Zinnabfall mit 1,7% Feuchtigkeit,
509,35	-	feuchter kleiner Schlacke mit 20,35% Feuchtigkeit,
484	-	grober Schlacke mit 2,6% Feuchtigkeit.

Man erhielt aus derselben 105 kg Zinn.

Die hierbei erhaltene Schlacke No. 3 wurde wiederum auf Zinn verschmolzen. Man erhielt aus:

4	kg	trockenem Zinnabfall,
29,3	-	feuchtem Zinnabfall,
185,85	-	feuchter kleiner Schlacke mit 6,25% Feuchtigkeit,
258,35	-	feuchter grober Schlacke mit 9% Feuchtigkeit

215,9 kg Zinn.

Die hierbei erhaltene Schlacke wurde zerkleinert und durch Verwaschen angereichert. Die angereicherte Schlacke wurde mit Zinnabfällen und mit angereicherten reicheren Schlacken der früheren Schmelzungen in kleineren Oefen auf Zinn verschmolzen. Die bei diesem Schmelzen erfolgte Schlacke wurde nach vorgängiger Zerkleinerung angereichert und wiederum geschmolzen. Die nun erhaltenen Schlacken wurden, obwohl sie noch nicht zinnfrei waren, abgesetzt.

Die Härtlinge, Zinn-Eisen-Legirungen, welche beim Verschmelzen der Erze sowohl wie beim Schlackenschmelzen fallen, sind bereits Seite 421 besprochen worden. Dieselben werden beim Schlackenschmelzen, besonders beim Schlackentreiben zugesetzt, auch wohl vor dem Verschmelzen zwischen Kohlen geglüht und dann rasch abgekühlt.

Die Krätzen, welche beim Giessen des Zinns entstehen, werden beim Erz- oder Schlackenschmelzen zugesetzt.

Flugstaub und Ofenbrüche werden gleichfalls mit den Schlacken zusammen verschmolzen. Vor dem Verschmelzen werden sie gewöhnlich einem Waschprozess unterworfen.

---

[1]) Mittheilungen des Herrn Ingenieurs Neeb aus dem Jaarb. v. h. Mijnwezen in Ned. Oost.-Indie 1878. II. Th. S. 29 bis 99.


Digitized by Google

2a) Das Raffiniren des Zinns.

Das auf die vorbeschriebene Weise hergestellte Zinn, Rohzinn oder Werkzinn genannt, ist in den meisten Fällen noch nicht rein, sondern enthält verschiedene Metalle, welche einen nachtheiligen Einfluss auf die guten Eigenschaften desselben ausüben, nämlich Eisen, Kupfer, Blei, Antimon und Arsen. Es muss daher von diesen Körpern durch einen Reinigungsprozess, das sog. „Raffiniren", befreit werden. Diese Reinigung besteht entweder in einem Saigern des Zinns oder in einem Saigern und nachfolgenden Polen oder Schütteln (tossing) desselben oder bei sehr reinem Zinn (Banca) nur in einem Polen desselben.

Bei dem Saigern schmilzt das reine Zinn aus, während die schwerer als das Zinn schmelzbaren Verunreinigungen desselben in der Gestalt von Legirungen, Saigerdörner genannt, zurückbleiben. Bei dem Polen und Schütteln werden die einzelnen Theile des geschmolzenen Zinns mit der Luft in Berührung gebracht, welche die leicht oxydirbaren Elemente als Oxyde ausscheidet.

Die Reinigung des Zinns durch Saigern allein, das sog. Pauschen des Zinns, wird in Sachsen und Böhmen ausgeführt, während die Reinigung durch Saigern und Polen in England üblich ist.

Das Pauschen des Zinns.

Das Pauschen, Saigern oder Flössen des Zinns wird unmittelbar nach dem Abstechen desselben aus dem Vortiegel in den Stechheerd ausgeführt. Als Saiger-Apparat dient der sog. Pauschheerd. Derselbe stellt eine geneigte gusseiserne, geriffte, mit Thon überzogene Platte von 1,1 m Länge und 0,7 m Breite dar, welche auf Mauerwerk aufruht und an deren unterem Ende sich ein gusseiserner Tiegel befindet. Beim Betriebe ist dieser Heerd mit einer Lage glühender Kohlen bedeckt. Das Zinn wird mit Löffeln aus dem Stechheerde ausgeschöpft und auf die glühenden Kohlen gegossen. Dasselbe lässt die strengflüssigen Metalle in den glühenden Kohlen, rinnt auf dem geneigten Heerde herab und sammelt sich in dem mit glühenden Kohlen gefüllten Tiegel am unteren Ende des Heerdes an. Aus dem Tiegel wird es ausgeschöpft und von Neuem auf den Pauschheerd gegossen. Man lässt das Zinn so lange über den Pauschheerd laufen, bis es keine Rückstände mehr auf demselben hinterlässt. Alsdann werden die auf dem Heerde befindlichen Massen vereinigt und auf demselben mit hölzernen Hämmern zerklopft. Hierdurch wird ein Theil des Zinns ausgepresst und fliesst über den Heerd in den Tiegel, während die schwer schmelzbaren Legirungen, die sog. Saigerdörner, auf dem Heerde zurückbleiben.

Das im Tiegel angesammelte Zinn lässt man soweit erkalten, bis es eine spiegelnde Oberfläche von bläulicher Farbe zeigt, und schreitet dann

Digitized by Google

zum Ausgiessen desselben. Man giesst dasselbe entweder in Formen oder auch auf eine horizontale, glatte, geschliffene Kupferplatte von 1,26 bis 1,57 m Länge, 0,63 m Breite und 7 mm Stärke. In den Formen erhält es die Gestalt von Stangen oder Blöcken. Auf der Kupferplatte erhält es die Gestalt von 2 bis 3 mm dicken Tafeln. Dieselben werden nach dem Erkalten auf einer Rollbank zusammengerollt und dann mit Holzhämmern zusammengeschlagen. Das gerollte Zinn führt den Namen Rollen- oder Ballenzinn.

Die Saigerdörner, auch Zinnpausche oder Zinnkörner genannt, stellen im Wesentlichen eine Zinn-Eisen-Legirung mit wechselnden Mengen von Wolfram und Kupfer dar. Sie werden gewöhnlich beim Schlackenschmelzen zugeschlagen.

Die Zusammensetzung der Saigerdörner von Altenwald ist aus den nachstehenden zwei Analysen ersichtlich (I von Lampadius, II von Berthier).

	I	II
Sn	68,13	72,52
Fe	25,49	26,44
W	5,14	1,04
Cu	0,74	—

Das Raffiniren des Zinns nach dem englischen Verfahren.

Das englische Raffinir-Verfahren besteht in einer Saigerung des Zinns im Flammofen und einem sich daran anschliessenden Polen oder Schütteln (tossing).

Als Flammofen zum Saigern dient der Erzschmelzflammofen oder ein diesem ähnlich eingerichteter Ofen. Der Einsatz an Zinn in einen derartigen Ofen beträgt 6 bis 7 t. Das Zinn wird langsam eingeschmolzen und fliesst durch den Stichcanal des Ofens in einen vor dem letzteren befindlichen gusseisernen Kessel, während die strengflüssigeren Metalle mit einem Theile Zinn auf dem Heerde des Ofens zurückbleiben. (Der Kessel ist in Figur 287 mit H bezeichnet.) In dem Maasse wie das Zinn von dem Heerde abfliesst, werden neue Zinnblöcke nachgesetzt. Wenn aus den auf dem Heerde befindlichen Massen kein Zinn mehr ausfliesst, wird die Temperatur soweit gesteigert, dass dieselben schmelzen und durch den Stichcanal in einen besonderen Kessel fliessen. In dem letzteren setzen sich die schwer schmelzbaren Metalle in Gestalt einer Zinn-Legirung zu Boden, während darüber Zinn steht, welches noch kleine Mengen von Arsenik, Schwefel und Eisen enthält. Das Zinn wird in Formen gegossen und, sobald eine hinreichende Menge davon vorhanden ist, einer nochmaligen Saigerung unterworfen. Die Saigerdörner werden mit den noch im Flammofen verbliebenen Rückständen nochmals gesaigert und dann entweder beim Verschmelzen der Schlacken auf Zinn zugeschlagen oder abgesetzt.

Digitized by Google

Das in dem Polkessel angesammelte Zinn (6—7 t), welches durch starkes Feuern unter dem Kessel in hoher Temperatur erhalten wird, unterwirft man dem Polen, seltener dem Schütteln. Zum Zwecke des Polens wird eine Stange frisch gefällten Holzes in das Metallbad eingeführt. Durch die aus dem Holze (dessen in das Metallbad gesteckter Theil einer trockenen Destillation unterworfen wird) entwickelten Gase wird das Metallbad in eine sprudelnde Bewegung versetzt, wodurch die einzelnen Theile desselben mit der Luft in Berührung gebracht werden. Die fremden Metalle und ein Theil Zinn werden oxydirt. Die Oxyde sammeln sich als sog. Poldreck in Gestalt einer schaumigen Masse auf der Oberfläche des Metallbades an.

Die Zeitdauer des Polens richtet sich nach der Reinheit des Zinns, welches man erhalten will. Sollen reinere Zinnsorten hergestellt werden, so wird das Polen mehrere Stunden hindurch fortgesetzt. Dasselbe wird eingestellt, wenn die Oberfläche des Metallbades (nach Entfernung eines Theiles des Poldrecks) rein und glänzend erscheint. Man lässt das Metallbad darauf noch eine Zeit lang ruhig stehen (1 Stunde lang), um den noch im Zinn vorhandenen schweren Metallen, besonders Eisen und Kupfer, Gelegenheit zu geben, sich im unteren Theile desselben abzusetzen. Darauf zieht man den Poldreck ab und schreitet zum Ausschöpfen des Zinns. Die oberen Theile des Metallbades sind die reinsten, während die unteren Schichten ein Zinn gewöhnlicher Qualität abgeben. Das letztere wird gewöhnlich nochmals gesaigert und gepolt.

Das Zinn der oberen Schichten kommt entweder in Blöcken oder in Körnern in den Handel. Dasselbe wird als refined tin bezeichnet und führt im ersteren Falle den Namen Blockzinn (block tin), im letzteren den Namen Körnerzinn (grain tin). Das Zinn zweiter Qualität, welches entweder aus den unteren Schichten des Metallbades stammt oder nach kurzem Polen desselben erhalten worden ist, führt den Namen common tin.

Das Körnerzinn wird aus dem reinsten Blockzinn dadurch hergestellt, dass man das letztere bis zu einer Temperatur von 200° erhitzt, bei welcher es spröde wird, und dann mit einem schweren Hammer zerschlägt, oder dass man es schmilzt und die geschmolzene Masse aus einer Höhe von 1 m auf flache Steine herabfallen lässt. Das Körnerzinn findet hauptsächlich in der Färberei Verwendung.

Anstatt des Polens wird in England auch das Schütteln des Metallbades (tossing) angewendet. Dasselbe besteht darin, dass die Arbeiter die im Polkessel befindlichen Massen ununterbrochen mit Löffeln ausschöpfen und dieselben dann aus einiger Höhe in den Kesssl zurückfallen lassen. Hierdurch werden die einzelnen Theile des Metallbades gleichfalls mit der Luft in Berührung gebracht. Man erhält hierdurch die nämlichen Erzeugnisse wie beim Polen.

Das Raffiniren von 6 bis 7 t Zinn erfordert 5 bis 7 Stunden Zeit wovon das Aussaigern $^1/_2$ Stunde bis 1 Stunde, das Polen je nach der

Digitized by Google

Reinheit des Zinns 3 bis 5 Stunden und das Absetzenlassen und Ausschöpfen eine Stunde in Anspruch nehmen.

Die Reinigung des Zinns durch Polen allein unmittelbar nach dem Abstechen wird nur dann vorgenommen, wenn das Zinn sehr rein ist. Sie wird in der nämlichen Weise ausgeführt wie das Polen des gesaigerten Zinns.

Reinigung des Zinns durch Filtriren.

Wiederholt gemachte Vorschläge, das Zinn durch Filtriren zu reinigen, scheinen bisher keine Anwendung gefunden zu haben.

Der erste von Lampadius gemachte Vorschlag dieser Art bestand darin, das Zinn durch vorher erhitzten Quarzsand oder durch zerkleinerte Schlacken zu filtriren. Derselbe lieferte indess ein sehr ungünstiges Ergebniss.

Curter schlug ein Filter aus dünnen etwa 15 cm langen und 10 cm breiten verzinnten Eisenblechen vor. 500 dieser Bleche sollten in einen quadratischen Rahmen eingekeilt und in der entsprechend grossen Bodenöffnung eines Passauer Graphittiegels befestigt werden. Beim Aufgiessen von geschmolzenem Zinn auf dieses Filter wurde der Zinnüberzug der Eisenbleche flüssig und es lief sehr reines Zinn durch das Filter hindurch, während eine aus Arsen, Kupfer, Eisen und Zinn bestehende breiartige Masse auf dem Filter zurückblieb.

Dieser Vorschlag ist ebenso wenig zur practischen Anwendung gelangt wie der von Leichsenring, das Zinn durch ein Filter von gröberem und feinerem Eisendrahtgewebe durchlaufen zu lassen.

Die Erzeugnisse vom Raffiniren des Zinns

sind: raffinirtes Zinn, Saigerdörner und Poldreck.

Die Zusammensetzung verschiedener Sorten von reinem Zinn ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	Sächsisches[1]	
	Rollenzinn	Stangenzinn
Sn	99,76	99,93
Cu	—	—
Fe	0,04	0,06
As	Spur	Spur.

	Schlaggenwalder[2]	
	Rollenzinn	Feinzinn
Sn	99,66	99,594
Cu	0,16	0,406
Fe	0,06	Spur
As	Spur	Spur.

[1]) Löwe, Jahrbuch der K. K. Berg-Akademie, Bd. 13, S. 63 u. 64.
[2]) Ebenda.

Digitized by Google

Das Banca-Zinn ist sehr rein und wird desshalb nicht raffinirt.

	Banca-Zinn I.	II.
Sn	99,961	99,99
Fe	0,019	0,20
Pb	0,014	—
Cu	0,006	—

Englisches Zinn

	I.	II.	III.
Sn	99,76	98,64	99,73
Fe	Spur	Spur	0,13
Pb	—	0,20	—
Cu	0,24	1,16	Spur.

Zinn von Piriac in Frankreich (Loire inférieure)

	I.	II.	III.
Sn	99,5	97	95
Fe	Spur	2,8	1,2
Pb	0,20	—	3

Die im Banca-Zinn (welches wegen seiner Reinheit nicht raffinirt wird) von 6 verschiedenen Districten enthaltenen Verunreinigungen ergeben sich aus den nachstehenden Analysen[1]).

	Djebaes	Blinjoe	Soengeiliat	Pangkal-pinang	Merawang	Soengeislan
Fe	0,0087	0,0175	0,0060	0,0060	0,0070	0,0196
Pb	—	Spur	—	—	—	—
S	0,0099	0,0030	0,0040	0,0027	0,0090	0,0029
Kohle	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

2b) Die Verarbeitung der Abfälle vom Raffiniren.

Die beim Raffiniren erhaltenen Abfälle sind Saigerdörner, Krätzen und Poldreck.

Die beim Pauschen des Zinns erhaltenen Saigerdörner werden beim Schlackenschmelzen zugesetzt.

Die beim Saigern des Zinns im Flammofen verbliebenen Rückstände werden im Flammofen verflüssigt und dann in einen kleinen Kessel abgestochen, in welchem sich eine schwerschmelzbare zinnhaltige Legirung zu Boden setzt. Dieselbe wird bei erhöhter Temperatur einer Saigerung im Flammofen unterworfen, wobei ein Theil Zinn aussaigert und im Ofen eine als hard-head bekannte strengflüssige Legirung zurückbleibt. Die

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, S. 454.

Digitized by Google

letztere wird, wenn sie grössere Mengen von Arsen enthält, nicht weiter auf Zinn verarbeitet, andernfalls wird sie beim Schlackenschmelzen zugesetzt. Die Zusammensetzung einer derartigen arsenhaltigen Legirung wurde gefunden wie folgt:

Fe	62,50
Sn	17,25
As	19,02
S	1,26.

Der Poldreck, welcher aus Oxyden der fremden Metalle und einem grossen Theile Zinnoxyd und metallischem Zinn besteht, wird mit Kohle im Flammofen verschmolzen. Man erhält Zinn und eine schwarze Schlacke, welche Zinnkörner mechanisch eingeschlossen enthält. Von dem im Tiegel sich ansammelnden Zinn werden die oberen Schichten in den Handel gebracht; die unteren Schichten werden gesaigert und gepolt. Aus der Schlacke, welche ausser den mechanisch eingeschlossenen Zinnkörnern nur $^1/_2$ % Zinn chemisch gebunden enthält, werden nach vorgängigem Zerkleinern derselben die Zinnkörner ausgeklaubt, worauf sie abgesetzt wird.

8. Die Gewinnung des Zinns aus Krätzen und sonstigen Abfällen.

Von zinnhaltigen Krätzen sind zu erwähnen die Krätzen vom Umschmelzen des Zinns, die sog. Zinnasche und die zinnhaltigen Krätzen oder Abzüge vom Raffiniren des Werkbleis.

Von sonstigen Abfällen sind die Weissblechabfälle anzuführen.

Die Krätzen vom Umschmelzen des Zinns setzt man beim Erzschmelzen oder beim Raffiniren des Zinns zu. Sind die Krätzen in grösseren Mengen vorhanden, so werden sie für sich in Schachtöfen oder in Flammöfen verschmolzen. Die hierbei gefallene Schlacke wird gepocht und verwaschen, um die in derselben enthaltenen Zinnkörner zu gewinnen.

Zum Zwecke des Flammofenschmelzens wird die Krätze zu Stücken vereinigt, welche zuerst im Flammofen gesaigert werden. Der verbliebene Rückstand wird durch Sieben von den pulverförmigen Theilen desselben getrennt und darauf in einem kleinen Flammofen mit Sandheerd geschmolzen. Das erhaltene Zinn führt den Namen Aschenzinn. Die Schlacke wird gepocht und verwaschen. Nach dem Aussieben der Zinnkörner wird die angereicherte Schlacke verschmolzen.

In Freiberg macht man zinnhaltige Bleierze zu Gute. Das Zinn sammelt sich im silberhaltigen Blei an. Man erhält das Zinn beim Abtreiben des Bleis in den ersten strengflüssigen Abzügen. Dieselben werden nach einem von Plattner angegebenen Verfahren auf Zinnblei verarbeitet[1]).

[1]) Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1883.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung der zinnhaltigen Abzüge ist die nachstehende:

PbO	70,35
SnO_2	12,53
Sb_2O_5	12,50
As_2O_5	4,73
CuO	0,61
Ag	0,25.

Dieselben werden zuerst in einem Raffinir-Flammofen mit 5 % Reductionskohle auf Werkblei und silberfreien Abstrich verarbeitet. Man setzt in dem 2,5 m langen, 2,4 m breiten und 50 cm tiefen muldenförmigen Heerd täglich 4 t Abzüge durch. Der Brennstoffaufwand auf 100 G.-Th. Abzüge beträgt 12,5 Th. Steinkohlen und 7,5 Th. Braunkohlen. 100 G.-Th. Abzüge liefern 46 G.-Th. Werkblei mit 0,4 % Silber und 53 G.-Th. entsilberte Abzüge. Dieselben enthalten durchschnittlich:

58 %	Pb
11,5 -	Sn
14,5 -	Sb
7 -	As
0,2 -	Cu

Diese entsilberten Abzüge werden in Schachtöfen mit 150 % Schlacken bei 25 % Koksaufwand auf Zinnblei mit 11,8 % Zinn, 10,3 % Antimon und 3,5 % Arsen verfrischt. Dieses erste Zinnfrischblei wird durch oxydirendes Schmelzen im Raffinirofen (1,75 m Heerdbreite, 3,5 m Heerdlänge und 35 cm Tiefe) in Einsätzen von je 2 t auf zinnhaltigen Abstrich und Antimonblei mit 15 % Antimon verarbeitet. Der sich bei diesem Prozesse ausscheidende zinnhaltige Abstrich, „erster Zinnpuder“ genannt, schmilzt nicht und besitzt in Folge seines Bleigehaltes eine gelbe Farbe. Derselbe ist zusammengesetzt wie folgt:

Pb	68,83 %
Sn	10,85 -
Sb	11,89 -
As	3,00 -
Cu	0,56 -

Man verarbeitet in 24 Stunden $3^1/_2$ t Zinnfrischblei und verbraucht auf 100 G.-Th. desselben 20 G.-Th. Steinkohlen und 15 G.-Th. Braunkohlen.

Der erste Zinnpuder wird im Schachtofen mit 200 % Schlacken von der eigenen Arbeit oder mit Schlacken vom ersten Zinnfrischen bei einem Brennstoffaufwand von 60 % Koks auf zweites Zinnfrischblei verschmolzen. Man setzt täglich in einem Ofen $7^1/_2$ t Zinnpuder durch. Das zweite Zinnfrischblei wird durch oxydirendes Schmelzen im Flammofen auf Antimonblei mit 18 % Antimon, 1 % Arsen und 0,5 % Zinn und auf zweiten Zinnpuder verarbeitet. Der letztere enthält

Digitized by Google

Pb	44,74	bis	49,86 %
Sn	27,59	-	24,28 -
Sb	13,22	-	11,97 -
Cu	0,95	-	0,48 -
As	2,72	-	0,95 -

Der zweite Zinnpuder wird in 2,3 m hohen, mit 2 Formen versehenen Sumpföfen von 60 cm Weite an der Formseite, 40 cm Weite an der Vorderseite und 50 cm Tiefe in Sätzen von je 12,5 kg und 2,5 kg Koks auf Zinnblei verschmolzen. Im Ofen werden bei 15 mm Quecksilbersäule Windpressung und 20 mm Düsenweite täglich 1,75 t Zinnpuder durchgesetzt. Das Zinnblei enthält nach erfolgtem Umschmelzen in gusseisernen Kesseln und nach Entfernung der Schlicker

Sn	33 %
Sb	14 -
As	1 -

Die beim Schmelzen des Zinnpuders fallende Schlacke enthält erhebliche Mengen von Zinn sowohl mechanisch eingeschlossen (15 % Zinnkörner) als auch chemisch gebunden.

Die Zusammensetzung derselben ist die nachstehende:

SiO_2	28,65 %
SnO_2	20,40 -
PbO	5,81 -
CuO	0,15 -
FeO	26,61 -
MnO	0,37 -
ZnO	0,70 -
Al_2O_3	12,00 -
CaO	3,15 -
MgO	0,79 -
S	0,08 -

Dieselbe wird ohne Zuschlag in einem Schachtofen mit 20 % Koks auf sog. „Schlakenzinnblei“, welches

Sn	32,6 %
Sb	14,6 -
As	0,7 -

enthält, verschmolzen.

Die hierbei erhaltenen absetzbaren Schlacken enthalten

	I.	II.
SiO_2	29,82 %	30,8 %
SnO_2	5,30 -	8,8 -
PbO	1,54 -	1,7 -
CuO	0,18 -	—

Digitized by Google

Das Schlackenzinnblei wird ebenso wie das Zinnblei in gusseisernen Kesseln umgeschmolzen und geht dann ebenso wie das letztere in den Handel.

Die Weissblechabfälle, welche 3 bis 9 % Zinn enthalten, werden in den meisten Fällen unter Zuhülfenahme des nassen Weges auf Zinn verarbeitet. Verfahren auf trockenem Wege sind von Gutensohn, Laroque und Edmunds angegeben worden.

Gutensohn erhitzt die Abfälle mit Sand in rotirenden Cylindern, wobei das Zinn in der Form kleiner Körner ausschmilzt, und trennt die letzteren vom Sande durch Sieben.

Laroque erhitzt die Abfälle mit gepulverter Holzkohle und 0,5 % Kochsalz in einem Kessel, welcher in der Mitte ein durchlöchertes Diaphragma besitzt. Der obere Theil des Kessels wird zur Rothglut erhitzt, während der unter dem Diaphragma liegende untere Theil durch Wasser gekühlt wird. Das Zinn schmilzt im oberen Theile des Kessels aus und fliesst durch die Löcher des Diaphragmas in den unteren Theil des Kessels, wo es sich ansammelt.

Edmunds wendet Centrifugen an, in deren Centrum sich eine Feuerung befindet. Die ausgeschmolzenen Zinnkügelchen werden durch die Siebe des Apparates hindurchgeschleudert und sammeln sich in dem die Centrifugen umgebenden ringförmigen Raume an.

II. Die Gewinnung des Zinns auf nassem Wege.

Den nassen Weg wendet man an zur Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen und aus den zinnhaltigen Abgangswässern der Färbereien, sowie zur Herstellung von Zinnsalzen. Auch hat man Zinn auf nassem Wege zu raffiniren gesucht.

Für die Gewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen sind eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, von welchen hier nur die wichtigsten angeführt werden mögen.

Muir bringt das Zinn der Weissblechabfälle durch Salzsäure in Lösung und fällt das Zinn aus der letzteren durch Zink unter Einleiten von Wasserdampf in dieselbe. Durch Kalkmilch wird darauf aus der Flüssigkeit zuerst das Zink und dann das Eisen ausgefällt.

Schultze[1]) behandelt die Weissblechabfälle mit angesäuerter Eisenchloridlösung, filtrirt die erhaltene Zinn- und Eisenoxydullösung zur Sättigung durch ein Gemenge von Zinn- und Eisenoxyd und fällt darauf das Zinn durch Eisen aus. Das letztere Metall fällt das Zinn nur aus völlig neutralen und Oxydul enthaltenden Lösungen.

Moulin und Dolé lassen in einer Kammer gasförmige Salzsäure so lange auf das Weissblech einwirken, bis das Eisen durch dieselbe ange-

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1894, S. 208.

Digitized by Google

griffen wird. Die entstandenen Salze werden durch Wasser ausgelaugt und aus der Lösung wird das Zinn durch Zink ausgefällt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, getrocknet, umgeschmolzen und in Formen gegossen.

Will man sog. „Argentin“, welches für den Zeugdruck und zur Herstellung von Silberpapier angewendet wird, herstellen, so wird das Zinn aus der angesäuerten Lösung eines Zinnsalzes durch Zinkfolie ausgefällt. Der erhaltene Zinnschwamm wird ausgewaschen, getrocknet, mit Wasser zu einem feinen Pulver verrieben und dann durch ein Haar- oder Seidensieb geschlämmt[1]).

Reineck'en-Pönsgen und Kopp behandeln die Weissblechabfälle in rotirenden Fässern mit Natronlauge, Bleioxyd und Wasserdampf. Es bildet sich hierbei unter Ausscheidung von Blei Natriumstannat nach der Gleichung:

$$Sn + 2\,NaHO + 2\,PbO = Na_2SnO_3 + 2\,Pb + H_2O.$$

Das Natriumstannat wird entweder eingedampft und kommt als sog. Präparirsalz in den Handel, oder man fällt aus der Lösung desselben durch Einleiten von Kohlensäure das Zinn als Oxyd aus und schmilzt das letztere mit Kreide und Kohle im Flammofen[2]).

Das schwammförmig ausgeschiedene Blei wird durch Erhitzen bei Luftzutritt wieder in Bleioxyd verwandelt und von Neuem im Prozesse verwendet.

Auch ist vorgeschlagen worden, die Weissblechabfälle in rotirenden Cylindern mit Quecksilber zu behandeln und aus dem erhaltenen Zinnamalgam das Quecksilber abzudestilliren.

Aus den Abgangswässern der Färbereien wird das Zinn durch Zinkgranalien oder Zinkpulver ausgefällt. Der erhaltene Zinnschwamm wird getrocknet und mit Borax bei Weissglut geschmolzen. Das Zink wird hierbei verflüchtigt.

Thomas Guy Hunter in Philadelphia (D.R.P. Kl. 40, No. 78 344 vom 3. Januar 1894) schlägt vor, die Weissblechabfälle mit einer erwärmten Lösung von Kupfervitriol zu behandeln, wobei das Zinn als Sulfat in Lösung gehen soll, während das Kupfer metallisch ausgefällt wird. Sobald Zinn weggelöst ist und das Eisen zum Vorschein kommt, soll das Zinn aus der Lösung durch das Eisen unter Bildung von Ferrosulfat metallisch ausgeschieden werden. Die so erhaltenen Metallniederschläge sollen zu einer Legirung zusammengeschmolzen oder nach bekannten Methoden getrennt werden.

Auch zur Gewinnung von Salzen des Zinns aus Weissblechabfällen sind Vorschläge gemacht worden.

---

[1]) Mullerus, Chemiker-Ztg. 1891, No. 64.

[2]) Der Maschinenbauer 1879, p. 80.

Digitized by Google

Zur Herstellung von Zinnchlorid behandelt man zu Uetikon[1]) am Züricher See Weissblechabfälle mit trockenem Chlorgas. Der Prozess wird in einem stehenden Eisencylinder (von 4 m Höhe und 1 m Durchmesser), welcher über dem Boden einen Rost besitzt, ausgeführt. Auf diesem Roste ruhen die Abfälle, während das Chlor am Boden des Cylinders eingeführt wird. Das Chlor verwandelt das Zinn in Tetrachlorid, welches sich als rauchende Flüssigkeit in einer unter dem Cylinder aufgestellten Flasche ansammelt. Aus der Flüssigkeit schlägt man durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser festes Zinnchlorid nieder, welches als solches in den Handel kommt und in den Färbereien Anwendung findet.

Donath kocht die Abfälle mit concentrirter Natronlauge und Braunstein und schlägt aus dem erhaltenen Natriumstannat durch Essigsäure Zinnsäure nieder.

Scheurer-Kestner stellt Natriumstannat durch Benetzen der Abfälle mit 18 bis 20grädiger Natronlauge bei Luftzutritt dar.

Carez lässt auf die Abfälle eine mit Chlorammonium versetzte Lösung von Alkalipolysulfid von 30° B bei 50 bis 60° einwirken. Es scheidet sich hierbei etwa vorhandenes Blei als Schwefelblei aus, während das Zinn in Lösung geht und durch Salzsäure als Schwefelzinn ausgeschieden wird.

Lambotte setzt die Abfälle bei 100° einem mit Luft gemengten Chlorstrome aus und condensirt die entweichenden Dämpfe von Zinnchlorid oder leitet dieselben in eine verdünnte Lösung von Zinnchlorid ein.

Künzel[2]) behandelt die Abfälle mit Salzsäure oder Salpetersäure, fällt das Zinn aus der Lösung durch Zink, löst den erhaltenen schwammförmigen Zinn-Niederschlag in Salzsäure und lässt aus der Lösung Zinnchlorid auskrystallisiren. Die Rückstände sollen entweder auf Eisenvitriol oder auf Eisen verarbeitet werden.

Die Reinigung des Zinns auf nassem Wege

ist sehr kostspielig und kann desshalb nur in Ausnahmefällen Anwendung finden, z. B. bei der beabsichtigten Herstellung von Zinnpräparaten aus reinem Zinn. Sie besteht darin, dass man das Zinn nach vorgängigem Granuliren in Salzsäure auflöst, wobei, so lange das Zinn im Ueberschusse vorhanden ist, die das Zinn verunreinigenden Elemente zum grösseren Theile im Rückstande verbleiben. Aus der erhaltenen Zinnchlorürlösung fällt man das Zinn durch Zink aus. Das als Schwamm ausgeschiedene Zinn wird mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen.

---

[1]) Lunge, Bericht über die chem. Industrie auf der Schweizer Landes-Ausstellung in Zürich 1883. Zürich 1884 S. 29.

[2]) B.- u. H. Ztg. 1874 S. 57.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Zinns auf elektrometallurgischem Wege.

Für die Gewinnung des Zinns aus Erzen und Schlacken auf electrometallurgischem Wege sind bisher nur Vorschläge gemacht worden, welche wenig Aussicht auf Anwendung zu haben scheinen. Für die Gewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen auf dem gedachten Wege und für das Raffiniren des Zinns sind gleichfalls Vorschläge gemacht worden, welche mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten scheinen, als die für die Verarbeitung der Erze und Schlacken vorgeschlagenen Verfahren.

Für die Verarbeitung von Erzen sind Vorschläge von Burghardt (D. R.-P. No. 49682 vom 1. Juli 1889) und von Vortmann und von Spitzer (D. R.-P. No. 73826 vom 14. September 1893) gemacht worden.

Das von Burghardt vorgeschlagene Verfahren besteht darin, das fein gepulverte Erz mit einem Ueberschuss von Aetznatron zu schmelzen, aus der Schmelze das gebildete Natriumstannat durch Wasser auszulaugen und aus der Lösung das Zinn durch den elektrischen Strom auszuscheiden. Als Anoden sollen Platten von Eisenblech, als Kathoden Platten von Zinn, Eisen oder von irgend einem anderen Metalle dienen.

Die Flüssigkeit soll bei der Elektrolyse auf 60° erwärmt werden. Bei Anwesenheit von Arsen, Antimon und Schwefel sollen die Erze vor dem Schmelzen mit Aetznatron geröstet werden. Nach Borchers[1]) wird der Strom in Folge der Ablagerung von Oxyden des Zinns auf den Anodenplatten sehr bald unterbrochen. Er erklärt es daher für unmöglich, in der gedachten Weise mit Vortheil Zinn zu gewinnen.

Das von Vortmann und Spitzer vorgeschlagene Verfahren besteht darin, das Zinn der schwefelfreien Erze (und auch von Abfällen) durch Erhitzen mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von Schwefel und Soda (1 Theil Schwefel auf 2 Theile Soda) in Natriumsulfostannat überzuführen. Die Lösung des Sulfostannats soll nach vorgängigem Zusatze von Ammoniumverbindungen zwischen Anoden von Blei und Kathoden von verzinntem Kupferblech elektrolysirt werden.

Nach Borchers[2]) giebt es keine Gefässe, welche die Herstellung des Sulfostannats durch Schmelzprozesse aushalten. Auch in Flammöfen soll die Herstellung des gedachten Körpers nur mit grossen Zinnverlusten und hohen Reparaturkosten ausführbar sein.

Das Verfahren hat keine Anwendung gefunden.

Für die Gewinnung des Zinns aus Schlacken hat Shears (Engl. Pat.

---

[1]) Elektrometallurgie S. 154.

[2]) Elektrometallurgie 1895 S. 301.

Digitized by Google

No. 9821 vom 14. Juni 1889) das nachstehende Verfahren vorgeschlagen. Die Schlacken sollen mit Alkali geschmolzen werden. Das hierbei erhaltene Alkalistannat soll durch Wasser ausgelaugt und aus der Lösung soll das Zinn in der gedachten Weise durch den Strom niedergeschlagen werden. Kieselsäure und Thonerde sollen aus der Lösung durch Kalkmilch niedergeschlagen und zur Cementfabrikation benutzt werden. Das Alkali soll aus der Lösung wiedergewonnen werden. Falls Wolfram in der letzteren vorhanden ist, soll durch Abdampfen Wolframsalz aus derselben ausgeschieden werden.

Auch dieses Verfahren hat keine Anwendung gefunden.

Für die Gewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen mit Hülfe des Stroms sind eine ganze Reihe von Vorschlägen (Keith, Gutensohn, Walbridge, Beatson, Price-Fenwick, Morin, Minet, Smith, Vortmann und Spitzer) gemacht worden, welche indess grösstentheils nicht zur Ausführung gekommen zu sein scheinen. Es sind sowohl saure als auch basische Elektrolyten vorgeschlagen worden.

Von Borchers[1]) ist eine 12 bis 15procentige Kochsalzlösung mit 3 bis 5 % Natriumstannat als Elektrolyt vorgeschlagen worden. In Folge der guten Leistungsfähigkeit der Kochsalzlösung soll sich dieselbe hierzu weit besser als reines zinnsaures Natrium eignen. Aus lothfreien Weissblechabfällen hat Borchers bei Stromdichten von 50 bis 150 Ampère pro Quadratmeter und bei einer Spannung im Bade von 2 bis 3 Volt, sowie bei einer Temperatur des Elektrolyten von 40 bis 50° C. einen schlammförmigen Metallniederschlag erhalten, welcher sich nach vorgängigem Auswaschen, Pressen und Trocknen zusammenschmelzen liess. Der Elektrolyt musste bei der Elektrolyse stets deutlich alkalisch gehalten werden. Mit der Anreicherung des Bades an Zinnoxyd ist Alkali nachzusetzen. Schliesslich wird die Lösung so concentrirt, dass eine Verarbeitung derselben auf Präparirsalz durch Eindampfen zur Trockene vortheilhafter erscheint als die Fortsetzung der Elektrolyse. Als Vortheile dieses Verfahrens giebt Borchers (Elektrometallurgie 1895 S. 396) an die Möglichkeit der vollkommenen Entzinnung der Weissblechabfälle bzw. die Herstellung reiner Eisenblech-Rückstände, die Möglichkeit der Gewinnung reinen eisenfreien Zinns, die Anwendbarkeit eiserner, als Kathoden zu benutzender Gefässe und die Anwendbarkeit eiserner Anodenkörbe.

Keith wendet als Elektrolyt eine Mischung einer Aetznatron- und Seesalzlösung an, welche sich in einem eisernen Kessel befindet. Die Weissblechabfälle befinden sich in einem in die Lösung eingehängten Korbe und werden mit dem positiven Pole verbunden. Die Wände des Kessels dienen als Kathode.

Beatson (Engl. Patent No. 11 067 vom 18. September 1885) wendet als Elektrolyt eine heisse Lösung von Natron an, welcher Cyankalium zu-

[1]) L. c. S. 154.

Digitized by Google

gesetzt wird. Als Kathoden sollen eiserne Platten oder die Wände eines eisernen Gefässes dienen. Hierzu ist zu bemerken, dass sich Cyankalium in siedend heisser wässriger Lösung sehr bald zersetzt. Nach einem neueren Patente (Engl. Patent No. 12200 von 1892) wendet der Erfinder als Elektrolyt Alkalihydratlösung an. Der hierbei erhaltene Zinn-Niederschlag soll in einer Zinnsalz-Lösung elektrolytisch gereinigt werden. Um das Zinn hierbei in compacter Form zu erhalten, soll es auf rotirenden Walzen niedergeschlagen werden.

Price (Engl. Patent No. 2119 vom Jahre 1884) wendet Natronlauge als Elektrolyt an, ebenso Andere.

Walbridge benutzt als Elektrolyt eine Lösung von Aetznatron und Natronsalpeter.

Gutensohn (D. R.-P. No. 12883) benutzt als Elektrolyt Chlorzinn, ebenso Fenwick (Engl. Patent No. 8988 vom Jahre 1886) und Naef. Changy benutzt als Elektrolyt eine mit Chlorammonium oder Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung. Raymond benutzt eine mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung von 5 bis 6° B. und führt den Strom durch eine in das Bad gesetzte Eisenstange ein[1]).

Das nachstehend beschriebene Verfahren von Smith soll nach F. Fischer[2]) auf einer Berliner und auf einer englischen Fabrik angewendet worden sein. Als Elektrolyt diente verdünnte Schwefelsäure. Als Anoden dienten die in Holzkörben in das Bad eingehängten Weissblechabfälle mit 3 bis 9 % Zinngehalt. Als Kathoden dienten verzinnte Kupferplatten. Die Bäder waren mit Kautschuck ausgekleidet. Die Anoden wurden durch lange Streifen von verzinntem Eisen mit dem Kupferdraht, welcher den Strom von der Dynamomaschine leitete, verbunden. Die Maschine lieferte bei einem Arbeitsaufwande von 7 Pferdekräften einen Strom von 240 Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 15 Volt. Die Zahl der Bäder betrug 8 (150 cm × 70 cm × 100 cm), von denen je 4 durch Theilung eines 3 m langen und 1,5 m breiten Holzbottichs hergestellt wurden. Die Kathoden (120 cm × 95 cm × 1,5 mm) wurden den Anoden in einer Entfernung von je 10 cm senkrecht gegenüber aufgehangen.

Der Elektrolyt wurde durch Verdünnen von 1 Raumtheil 60grädiger Schwefelsäure mit 9 Raumtheilen Wasser hergestellt.

Das Zinn, welches sich in Schwammform abschied, so lange der Elektrolyt sauer war, mit dem Neutralwerden desselben aber pulverig und sogar krystallinisch wurde, war reiner als das gewöhnliche Handelszinn und löste sich viel besser in Säuren als Zinngranalien. Dasselbe wurde auf Zinnsalze verarbeitet. Sobald das Zinn von der Oberfläche des Eisens entfernt war, wurde auch das letztere aufgelöst und sammelte sich in solchem

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. 1892 S. 573.

[2]) Wagner-Fischer's Jahresber. 1885 S. 173.

Digitized by Google

Maasse im Elektrolyten an, dass der letztere alle 7 Wochen erneuert werden musste. Die eisenhaltige Flüssigkeit wurde auf Eisenvitriol verarbeitet. Nach der Theorie sollten 240 Ampère in 8 Bädern stündlich 4,25 kg Zinn ausscheiden. Die Wirklichkeit ergab aber nur die Hälfte dieses Betrages. Der Hauptgrund dieser verhältnissmässig geringen Leistung war der, dass der Strom neben Zinn auch Eisen auflöste, sobald das Zinn von der Oberfläche desselben weggelöst war.

Vortmann und Spitzer schlagen das oben für die Gewinnung des Zinns aus Erzen angegebene Verfahren auch für die Gewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen vor. Die Umwandlung des Zinns in Natriumsulfostannat soll durch Erhitzen des Weissblechs mit der Hälfte seines Gewichts des Gemenges von Schwefel und Soda bewirkt werden.

Schwefelzinn, wie es bei der Herstellung organischer Farben als Neben-Erzeugniss erhalten wird, soll durch Kochen mit Lösungen der Polysulfide des Natriums in Sulfostannat verwandelt werden.

Der Verfasser ist ausser Stande anzugeben, ob eins der angeführten Verfahren zur definitiven Anwendung gelangt ist.

Nach Versuchen von A. Brand (Dammer, Chem. Techn. Bd. II. S. 27, 28, 384) würde die Raffination des Zinns mit Hülfe des Stromes Aussicht auf Erfolg bieten. Nach demselben betrug bei Anwendung von Zinn-Anoden sowie einer Zinnchlorürlösung mit 72 gr Zinn und 2,5 Vol.-Proc. concentrirter Salzsäure im Liter die Spannung am Bade 0,058 Volt (14,8 Amp.), bei 7,5 Vol.-Proc. Salzsäure nur 0,031 Volt. Ein Strom von 1 Ampère scheidet in der Stunde 2,195 gr Zinn ab. Zur Ausscheidung von 1 kg Zinn in der Stunde sind daher 455,6 Ampère erforderlich. Der Arbeitsaufwand zur Gewinnung von 1 kg Zinn in der Stunde wird zu

$$0{,}058 \times 455{,}6 = 26{,}424 \text{ Watt}$$

$$\text{oder } \frac{26{,}424}{75 \times 9{,}81} = \frac{26{,}424}{735} \text{ HP. berechnet.}$$

Der Kraftverlust bei der Umsetzung der mechanischen Arbeit in elektrische Energie wird zu 12 % angegeben. Ferner wird der Verlust an elektrischer Energie durch Umsetzung in Wärme, Nebenschlüsse u. s. w. zu 25 % angenommen, so dass sich der wirkliche Arbeitsaufwand zu:

$$\frac{0{,}058 \times 455{,}6}{735 \times 0{,}88 \times 0{,}75} = 0{,}054 \text{ HP. berechnet.}$$

Die Stundenpferdekraft zu 2 kg Kohlen gerechnet, würden 0,11 kg Kohlen zur Gewinnung von 1 kg Zinn erforderlich sein. Da die Hauptverunreinigung des Zinns, das Eisen, in den Elektrolyten übergeht und nicht aus demselben ausgeschieden wird, so werden noch neue Mengen von elektrischer Energie in den Stromkreis gebracht.

Hierzu ist zu bemerken, dass der Kraftverlust beim Umsetzen der mechanischen Arbeit in elektrische Energie bei den neuesten Dampf-

Digitized by Google

maschinen mit hoher Spannung, Expansion und Condensation nur 9 % beträgt, während bei den neuesten Dynamomaschinen nur 6 % der ursprünglichen Kraft verloren gehen, so dass ein Kraftverlust von 15 % stattfindet. Den Stromverlust in den Leitungen kann man zu 10 % und den Kohlenverbrauch bei den neuesten Dampfmaschinen zu 1 bis 1,5 kg für die Stundenpferdekraft annehmen. Es würde daher bei Berücksichtigung dieser Umstände der Kraft- und Kohlenverbrauch niedriger als angegeben ausfallen.

Digitized by Google

Antimon.

Physikalische Eigenschaften.

Das Antimon ist durch einen starken Glanz ausgezeichnet und besitzt eine silberweise Farbe mit einem schwachen Stich in das Bläuliche, welcher letztere mit der Unreinheit des Metalles zunimmt. Aus Lösungen durch Zink ausgefällt, bildet es ein schwarzes Pulver. Geschmolzenes Antimon zeigt bei langsamem Erstarren ein grobblättriges Gefüge; bei raschem Erkalten erscheint das letztere körnig und krystallinisch. Das Antimon krystallisirt, wie die mit ihm isomorphen Metalle Wismuth, Arsen und Tellur, in Formen des hexagonalen Systems. Sein spec. Gew. wird zwischen 6,6 und 6,8 angegeben. Nach Schröder beträgt dasselbe (bezogen auf Wasser von $4^0 = 1$) = 6,697.

Das Antimon ist sehr spröde und lässt sich im Mörser leicht pulverisiren. Es ist härter als Kupfer. Die lineare Ausdehnung durch die Wärme beträgt nach Calvert und Johnson von 0° bis 100° = 0,000985.

Es schmilzt bei 440° (Pictet) bis 450°. Beim Uebergange aus dem geschmolzenen in den festen Zustand zeigt es keine Volumvergrösserung, wie es beim Wismuth der Fall ist. Sein Siedepunkt wird zwischen 1090° und 1450° angegeben. (Carnelley und Carleton-Williams). Im Vacuum siedet es nach Demarcay schon bei 292°. An der Luft verbrennt es zu Oxyden, im Wasserstoffstrome dagegen lässt es sich destilliren.

Wenn man reines geschmolzenes Antimon langsam und ohne Erschütterung unter einer Schlackendecke erkalten lässt, so bildet sich auf der erstarrten Oberfläche des Metalles der sog. „Stern" (regulus antimonii stellatus), d. i. eine durch radial verlaufende erhöhte Linien gebildete Figur mit Farrenkraut ähnlichen Zeichnungen. Während bei kleineren Gussstücken nur ein einziger Stern in der Mitte der Oberfläche vorhanden ist, zeigen grössere Gussstücke viele sich kreuzende Sterne.

Der Stern fehlt sowohl bei reinem Antimon, welches nicht langsam und ruhig unter einer Schlackendecke erkaltet ist, als auch überhaupt bei unreinem Antimon. Da der Stern noch vielfach als ein Zeichen der Reinheit des Antimons angesehen wird, so muss reines Antimon, welches keinen Stern besitzt, nochmals umgeschmolzen und unter den gedachten Bedingungen erkalten gelassen werden.

Digitized by Google

Lässt man geschmolzenes Antimon auf ein Blatt Papier fallen, so zerfällt es in eine grosse Zahl kleiner Kugeln, welche mit grossem Glanze verbrennen.

Die specifische Wärme des Antimons beträgt nach Regnault von 0 bis 100° = 0,0508.

Die Wärmeleitungsfähigkeit beträgt, wenn die Leitungsfähigkeit des Silbers gleich 1000 gesetzt wird, nach Calvert und Johnson bei vertical gegossenem Antimon 215, bei horizontal gegossenem Antimon 192.

Das Leitungsvermögen für den galvanischen Strom beträgt, wenn das gleiche Vermögen des Silbers gleich 100 gesetzt wird, nach Matthiessen bei 18,7° = 4,29.

Das Antimon des Handels ist gewöhnlich durch geringe Mengen von Schwefel, Arsen, Blei, Kupfer und Eisen verunreinigt. Dieselben verleihen ihm den oben erwähnten bläulichen Schimmer.

Die für die Gewinnung des Antimons wichtigen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.

Das Antimon verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, dagegen oxydirt es sich rasch an derselben, wenn es bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird.

Das aus Antimonoxyd durch Kohle bei Gegenwart von Alkalien reducirte Metall läuft in manchen Fällen an der Luft an. Die Ursache hiervon schreibt man einem Alkaligehalte des Antimons zu, da das letztere in solchen Fällen beim Einlegen in Wasser Wasserstoff entwickelt.

Wenn man zur Rothglut erhitztes Antimon von einer gewissen Höhe auf eine Platte herabfallen lässt, so zerstiebt es in eine Menge glänzender Funken, welche zu einem dichten weissen Rauch von Antimonoxyd verbrennen.

Von Salzsäure wird das Antimon unter Entwickelung von Wasserstoff nur dann angegriffen, wenn es sich im Zustande eines sehr feinen Pulvers befindet.

Verdünnte Schwefelsäure greift es nicht an. Heisse concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von Schwefliger Säure in schwefelsaures Antimonoxyd.

Salpetersäure greift das Antimon an und verwandelt es je nach ihrer Concentration und Temperatur in verschiedene Mengen von in der Säure unlöslichem Antimonoxyd und antimonsaurem Antimonoxyd.

Von Königswasser wird es schon in der Kälte leicht zu Antimonchlorid aufgelöst.

Durch Wasserdampf wird das Antimon in heller Rothglut langsam in Oxyd verwandelt.

Digitized by Google

Wird Antimon mit Salpeter und Soda geglüht, so verpufft es unter Entstehung von antimonsaurem Alkali. Ist der Salpeter in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden, so bildet sich auch Antimonoxyd.

Die Metalloide mit Ausnahme von Bor, Kohlenstoff und Silicium gehen mit dem Antimon Verbindungen ein.

Die Verbindung des Antimons mit Wasserstoff.

Mit Wasserstoff bildet das Antimon nur eine Verbindung, den Antimonwasserstoff. Derselbe stellt ein farbloses, leicht entzündliches Gas dar, welches mit grünlicher Flamme unter Entbindung eines weissen Rauches zu Wasser und Antimonoxyd verbrennt.

Der Antimonwasserstoff entsteht, wenn bei Anwesenheit einer löslichen Antimonverbindung Wasserstoff entbunden wird, ferner wenn Legirungen des Antimons mit Alkalimetallen durch Wasser zersetzt werden und wenn Antimon-Zink-Legirungen mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt werden.

Leitet man Antimonwasserstoff durch eine erhitzte Glasröhre, so scheidet sich in dem kälteren Theile das Antimon in der Gestalt eines Spiegels ab.

Leitet man ein Gemenge von Antimonwasserstoff und Wasserstoff durch eine Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich sowohl Silber als auch schwarzes Antimonsilber ($Sb\,Ag_3$) aus.

Sauerstoff-Verbindungen des Antimons.

Mit Sauerstoff bildet das Antimon

das Antimontrioxyd ($Sb_2\,O_3$),
das Antimontetraoxyd ($Sb_2\,O_4$)
und das Antimonpentoxyd ($Sb_2\,O_5$).

Dem letzteren entsprechen zwei saure Hydroxyde, nämlich die Antimonsäure ($HSbO_3 + 2\,H_2O$) und die Metantimonsäure ($H_4\,Sb_2O_7$).

Das Antimontrioxyd oder Antimonoxyd (Sb_2O_3)

entsteht beim Erhitzen von Antimon sowohl wie von Schwefelantimon an der Luft. Dasselbe stellt ein weisses Pulver dar, welches beim Erhitzen eine gelbe Farbe annimmt, beim Erkalten aber wieder weiss wird. Es schmilzt bei dunkler Rothglut zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche zu einer grauen asbestartigen Masse erstarrt. Es ist flüchtig und lässt sich sublimiren. Wird es an der Luft erhitzt, so verwandelt es sich in nicht flüchtiges antimonsaures Antimonoxyd. In Berührung mit glühenden fein zertheilten Metalloxyden, welche mit der Antimonsäure Verbindungen eingehen, verwandelt sich das dampfförmige Antimonoxyd bei Luftzutritt nach Plattner in Antimonsäure, welche mit den gedachten Metalloxyden antimonsaure Salze bildet.

Das Antimonoxyd ist in Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure

Digitized by Google

unlöslich. Es löst sich leicht in Salzsäure, Weinsäure und in ätzenden Alkalien.

Mit Schwefelantimon schmilzt es unzersetzt zu dem sog. „Antimonglas" zusammen.

Das Antimonoxyd ist giftig, besonders im dampfförmigen Zustande.

Das Antimontetroxyd oder das antimonsaure Antimonoxyd (Sb_2O_4)

stellt ein weisses Pulver dar, welches weder schmelzbar noch flüchtig ist. Dasselbe bildet sich beim Erhitzen von Antimonoxyd (Sb_2O_3) an der Luft sowie beim Glühen von Antimonpentoxyd (Sb_2O_5). Es ist in Salzsäure leicht löslich. Das bei Hüttenprozessen aus dem Antimonoxyd sich bildende antimonsaure Antimonoxyd, welches stets noch einen Theil Antimonoxyd beigemengt enthält, ist unter dem Namen „Spiessglanzasche" bekannt. Wird die letztere mit Kohle und kohlensauren Alkalien geglüht, so wird das Antimon metallisch ausgeschieden. Beim Glühen mit Kohle allein wird ein grosser Theil Antimonoxyd verflüchtigt und nur ein Theil des Antimons metallisch ausgeschieden.

Wird antimonsaures Antimonoxyd in passenden Verhältnissen mit metallischem Antimon zusammengeschmolzen, so bildet sich Antimonoxyd ($3\,Sb_2O_4 + 2\,Sb = 4\,Sb_2O_3$). Beim Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon in geeigneten Verhältnissen bildet sich unter Entwickelung von Schwefliger Säure gleichfalls Antimonoxyd, welches indess stets mehr oder weniger durch Schwefelantimon verunreinigt ist. ($Sb_2S_3 + 9\,Sb_2O_4 = 10\,Sb_2O_3 + 3\,SO_2$.) Das Schwefelantimon enthaltende Antimonoxyd, welches je nach der Menge des ersteren verschiedene Farben zeigt, ist unter dem Namen „Antimonglas" bekannt und dient zur Färbung von Glasflüssen, besonders bei der Herstellung künstlicher Edelsteine.

Das Antimonpentoxyd oder Antimonsäure-Anhydrid, Sb_2O_5,

stellt ein hellgelbes Pulver dar. Man stellt dasselbe durch Behandeln von Antimon mit Salpetersäure, durch wiederholtes Eindampfen des hierbei erhaltenen (aus Oxyden des Antimons und aus antimonsaurem Antimonoxyd bestehenden) Pulvers mit Salpetersäure und durch mässiges Erhitzen des hierbei verbliebenen Rückstandes dar. Das Antimonsäureanhydrid ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich. In concentrirter Salzsäure löst es sich langsam auf. Durch Glühen verwandelt es sich in antimonsaures Antimonoxyd.

Dem Antimonsäureanhydrid entsprechen zwei Hydroxyde, welche zwei Reihen von Salzen bilden, nämlich

die Antimonsäure ($HSbO_3 + 2\,H_2O$) und
die Metantimonsäure ($H_4Sb_2O_7$).

(Die Antimonsäure verwendet man an Stelle der Arsensäure bei der Herstellung von Anilingelb und Anilinroth.)

Digitized by Google

Chlorverbindungen des Antimons.

Mit Chlor bildet das Antimon zwei Verbindungen, nämlich das Antimonchlorür oder Antimontrichlorid ($Sb\,Cl_3$) und das Antimonchlorid oder Antimonpentachlorid ($Sb\,Cl_5$).

Das Antimonchlorür bildet sich beim Kochen von Schwefelantimon mit concentrirter Salzsäure, sowie beim Erhitzen von Antimon oder Schwefelantimon mit Sublimat. Es löst sich in Salzsäure, ist flüchtich und lässt sich leicht destilliren. Wird die Lösung des Antimonchlorürs mit Wasser verdünnt, so entsteht ein weisser Niederschlag von basischem Antimonchlorid, das sog. „Algarot-Pulver", welches früher als Heilmittel Anwendung fand.

Das Antimonchlorid oder Antimonpentachlorid ($Sb\,Cl_5$) bildet sich unter Feuererscheinung bei der Einwirkung von Chlor auf Antimon. Durch Elektrolyse einer stark sauren Antimonchloridlösung lässt sich nach Gore Antimon in Gestalt einer grauen amorphen Masse, welche neben geringen Mengen freier Salzsäure 3 bis 20% Antimonchlorid enthält, herstellen. Dieser Körper explodirt beim Erhitzen auf 200°.

Schwefelverbindungen des Antimons.

Mit Schwefel bildet das Antimon zwei Verbindungen, nämlich das
Dreifach-Schwefelantimon ($Sb_2\,S_3$) und
das Fünffach-Schwefelantimon ($Sb_2\,S_5$).

Das Dreifach-Schwefelantimon ($Sb_2\,S_3$)

existirt sowohl im krystallisirten als auch im amorphen Zustande. Im krystallisirten Zustande findet es sich in der Natur als Antimonglanz oder Stibnit. Dasselbe besitzt in diesem Zustande eine grauschwarze Farbe, metallischen Glanz und krystallinisches Gefüge. Es schmilzt bei Luftabschluss unter der Rothglut und verflüchtigt sich in starker Weissglut unzersetzt. Das amorphe Dreifach-Schwefelantimon wird künstlich hergestellt und besitzt je nach der Art der Herstellung eine rothe oder orangerothe Farbe.

Das rothe Dreifach-Schwefelantimon, welches früher als Kermes minerale ein Arzneimittel bildete, erhält man durch Kochen von Antimonglanz mit kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem Natrium. Aus der hierbei erhaltenen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Schwefelantimon als rothbraunes Pulver ab. Dasselbe enthält gewöhnlich wechselnde Mengen von freiem mit Alkali verbundenem Antimonoxyd. Orangerothes Schwefelantimon erhält man als wasserhaltigen Niederschlag durch Fällen von Antimonsalz-Lösungen mit Schwefelwasserstoff. Der sog. Antimonzinnober ist ein Antimonoxyd enthaltendes rothes amorphes Schwefelantimon. Derselbe wird durch Behandeln einer Lösung des Antimons in Salzsäure mit Calcium- oder Natriumthiosulfat gewonnen. Der Antimonzinnober wird wegen seiner feurigen rothen Farbe in der Oelmalerei angewendet.

Digitized by Google

Wird Schwefelantimon bei Luftzutritt geröstet, so entsteht unter Entwickelung von Schwefliger Säure Antimonoxyd, welches sich zum Theil verflüchtigt, zum Theil in nicht flüchtiges antimonsaures Antimonoxyd übergeht. Eine Bildung von schwefelsaurem Antimonoxyd findet nicht statt. Bei der leichten Schmelzbarkeit des Schwefelantimons ist die Röstung desselben schwierig.

Röstet man Schwefelantimon in Wasserdampf bei beschränktem Luftzutritt, so entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Antimonoxyd. Eine Bildung von schwefelsaurem Antimonoxyd scheint auch hier nicht stattzufinden.

Durch Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Eisen und Zink lässt sich in der Glühhitze aus Schwefelantimon das Antimon ausscheiden. Kohle soll nach Karsten gleichfalls Antimon aus dem Schwefelantimon ausscheiden, jedoch erst in einer über dem Siedepunkte des Antimons liegenden Temperatur.

Das Schwefelantimon ist in heisser concentrirter Salzsäure unter Entstehung von Antimonchlorür löslich.

Wird Schwefelantimon mit Lösungen von ätzenden Alkalien, von Carbonaten der Alkalien oder von Schwefelalkalien behandelt oder mit diesen Körpern im festen Zustande geschmolzen, so entstehen sog. Sulfantimonite, beispielsweise nach der Gleichung

$$2\,Sb_2S_3 + 4\,KOH = 3\,K\,Sb\,S_2 + K\,Sb\,O_2 + 2\,H_2O.$$

Die Sulfantimonite sind in Wasser löslich, wenn sie grössere Mengen von basischem Sulfid enthalten. Ein grösserer Antimongehalt macht sie unlöslich.

Schwefelantimon und Antimonoxyd zerlegen sich nicht gegenseitig, wie Schwefelblei und Bleioxyd, sondern schmelzen unzersetzt zu sog. „Antimonglas“ zusammen.

Wird Schwefelantimon mit antimonsaurem Antimonoxyd oder Antimonpentoxyd zusammengeschmolzen, so entsteht unter Entwickelung von Schwefliger Säure Antimonoxyd, welches mit einem Theile von unzersetztem Schwefelantimon zusammenschmilzt, so dass gleichfalls „Antimonglas“ gebildet wird.

Das Fünffach-Schwefelantimon, Sb_2S_5,

stellt ein orangefarbiges Pulver dar, welches unter dem Namen „Goldschwefel“ als Heilmittel bekannt ist. Dasselbe erhält man durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure auf sog. Sulfantimoniate. Die letzteren gewinnt man durch Kochen von Antimonglanz mit Lösungen von Polysulfiden der Alkalimetalle oder durch Schmelzen von Antimonglanz mit den gedachten Polysulfiden im festen Zustande. Ein derartiges Sulfantimoniat ist beispielsweise das Schlippe'sche Salz ($NA_3\,Sb\,S_4 + 9\,H_2O$).

Das Fünffach-Schwefelantimon wird beim Erhitzen unter Luftabschluss in Schwefel und Dreifach-Schwefelantimon zerlegt.

Digitized by Google

Beim Kochen mit Salzsäure wird es unter Abscheidung von Schwefel in Antimonchlorür verwandelt.

Das Fünffach-Schwefelantimon verhält sich im Uebrigen ähnlich wie das Dreifach-Schwefelantimon. Gegenwärtig dient dasselbe hauptsächlich zum Rothfärben und Vulcanisiren des Kautschucks.

Sauerstoffsalze des Antimons.

Von den Sauerstoffsalzen des Antimons ist das wichtigste das weinsaure Antimonoxydkali oder Antimonylkaliumtartrat, $[C_4H_4K(SbO)O_6]$, welches unter dem Namen Brechweinstein oder Tartarus stibiatus als Heilmittel bekannt ist.

Legirungen des Antimons.

Das Antimon legirt sich mit den meisten anderen Metallen und macht dieselben, falls sie dehnbar sind, spröde. Dem Blei setzt man es absichtlich zu, um demselben eine grössere Härte zu verleihen. Dem Zinn verleiht es sowohl ein silberähnliches Aussehen, als auch eine grössere Härte und einen höheren Schmelzpunkt. Auch diesem Metalle wird es daher absichtlich zugesetzt.

Die wichtigsten Legirungen des Antimons sind das Lettern- oder Schriftgiessermetall, aus Blei, Antimon und Zinn oder aus Blei und Antimon zusammengesetzt, das Hartblei, welches bei der Verarbeitung antimonhaltiger Bleierze erhalten wird und aus Blei und Antimon in den verschiedensten Verhältnissen besteht, das Britannia-Metall und das Weissguss-, Lager- oder Antifrictionsmetall, welche Legirungen hauptsächlich aus Antimon und Zinn mit Zusätzen von Blei, Kupfer, Zink, Wismuth und Nickel bestehen. Das Britannia-Metall, welches zur Herstellung von Theekannen, Löffeln, Blechen etc. dient, enthält nach Ledebur 85 bis 93 % Zinn, bis zu 10 % Antimon und 0 bis 3 % Kupfer. Hierhin gehören auch das sog. Plate pewter und das Queens metal der Engländer.

Antimonerze.

Das wichtigste Antimonerz ist

der **Antimonglanz**, auch Grauspiessglanz, Antimonit oder Stibnit genannt. Derselbe besitzt die Formel Sb_2S_3 und enthält 71,77 % Antimon sowie 28,23 % Schwefel. Er kommt sowohl in langen, säulen- oder nadelförmigen Krystallen des rhombischen Systems als auch derb und eingesprengt in faserigen bis dichten Aggregaten vor. In manchen Fällen enthält er Silber und Gold. Auch enthält er sehr häufig Arsen. Die gewöhnlichen Begleiter des Antimonglanzes sind Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Eisenspath; auch Zinkblende und Bleiglanz sind öfters mit ihm gemengt.

Er findet sich in Deutschland (Arnsberg, Erzgebirge, Fichtelgebirge,

Digitized by Google

UNI

Harz), Böhmen (Milleschau, Hatc, Brodkowic, Przibram, Schönberg, Michaelsberg), Ungarn (Kremnitz, Toplitzka, Schemnitz, Felsöbanya, Nagybanya, Dobschau, Rosenau, Gisno, Gross-Göllnitz, Magurka), Serbien, Bosnien (Serajewo), Frankreich (Auvergne, Gard, Ardéche, Aude, Vendée, Lyonnais, Haute Loire, Bouc und Septèmes bei Marseille, le Cantal, Corsica), Italien (Toscana), England (Cornwall), Spanien (Estremadura, Badajoz), Portugal (Oporto, Braganza), Africa (Provinz Constantine), Nord-Amerika (Canada, Arkansas, Nevada, Utah, Californien, Montana), Central-Amerika (Nicaragua), Mexico, Asien (Borneo, Indien, Japan, Klein-Asien), Australien (Neu-Süd-Wales, Victoria), Neu-Seeland. Der grösste Theil des in England verarbeiteten Antimonglanzes kommt aus Borneo, Australien und Japan.

Gediegen Antimon findet sich nur selten und kommt als Antimonerz nicht in Betracht.

Antimonoxyd (Weissspiessglanzerz oder Antimonblüthe), Sb_2O_3, ist dimorph. Das rhombische Antimonoxyd wird Valentinit (exitèle) genannt, das regulär krystallisirende führt den Namen Senarmontit. Es enthält 83,4 % Antimon und 16,6 % Sauerstoff. Dasselbe bildet ein Zersetzungserzeugniss des Antimonglanzes oder ein Oxydationsproduct von metallischem Antimon und findet sich in den oberen Teufen der Antimonerzlagerstätten. In grösseren Mengen kommt es bei Sensa und Haminate in der Provinz Constantine (Algier), auf Borneo und bei Sonora in Mexico vor.

Die übrigen Antimonerze kommen nur in verhältnissmässig geringen Mengen vor und bilden daher nicht den Gegenstand eines selbstständigen Hüttenbetriebes. Hierhin gehören das Rothspiessglanzerz, die Antimonblende oder der Pyrostilbit ($2 Sb_2S_3 + Sb_2O_3$) mit 75 % Antimon, 20 % Schwefel und 5 % Sauerstoff, welcher in Toscana, Southam in Ost-Canada, bei Bräunsdorf in Sachsen und bei Przibram in Böhmen vorkommt, und der Antimonocker oder Cervantit (Sb_2O_4), welcher sich z. B. in Toscana findet.

Ausserdem bildet das Antimon einen Bestandtheil von manchen Blei-, Kupfer- und besonders von Silbererzen. Hierhin gehören Bournonit, Zinckenit, Jamesonit, Plagionit, Federerz, Kupferantimonglanz, Sprödglaserz, Rothgiltigerz, Antimonnickel, Antimonsilber, Miargyrit, Berthierit, Boulangerit und die Fahlerze. Auch der Bleiglanz enthält sehr häufig Antimon.

Ausser den Erzen bilden in einigen Fällen die bei der Verarbeitung antimonhaltiger Kupfer- und Silbererze erhaltenen antimonhaltigen Speisen sowie antimonhaltige Abfälle vom Saigern des Antimonglanzes und von der Antimongewinnung das Material für die Antimongewinnung. Der Antimongehalt der Bleierze geht bei der Zugutemachung derselben zum grössten Theil in das Blei über und wird in dem sog. „Hartblei" angesammelt.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Antimons.

Das für die Gewinnung des Antimons hauptsächlich in Betracht kommende Erz ist der Antimonglanz. Die übrigen Antimonerze kommen in zu geringer Menge vor, als dass sie den Gegenstand einer selbstständigen Verhüttung bilden könnten und werden daher mit dem Antimonglanz zusammen verarbeitet.

Die Gewinnung des Antimons erfolgt grundsätzlich auf trockenem Wege. Für die Gewinnung des Antimons auf nassem Wege sowohl als auf elektrometallurgischem Wege sind Vorschläge gemacht worden, welche indess bis jetzt nicht zur definitiven Anwendung gelangt sind.

Das auf trockenem Wege gewonnene Antimon ist gewöhnlich noch durch fremde Elemente verunreinigt und bedarf daher einer Raffination, welche gleichfalls auf trockenem Wege ausgeführt wird.

Ausser dem metallischen Antimon findet auch das Schwefelantimon als solches technische Verwendung, besonders als Anstrichfarbe für Schiffe und bildet daher den Gegenstand der besonderen Gewinnung, welche in einem einfachen Aussaigern des Antimonglanzes aus den mit ihm gemengten Mineralien und Gebirgsarten besteht. Man nennt das auf diese Weise gewonnene Schwefelantimon „Antimonium crudum“, während das metallische Antimon „Antimonii regulus“ genannt wird. Das Aussaigern des Schwefelantimons kann auch eine Vorbereitungsarbeit für die Gewinnung des Antimons bilden. Gegenwärtig findet dasselbe indess zu diesem Zwecke nur noch selten Anwendung. Wohl aber werden die antimonhaltigen Rückstände von der Saigerung des Antimonglanzes auf Antimon verarbeitet.

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

1. die Gewinnung des Antimons auf trockenem Wege,
2. die Vorschläge für die Gewinnung des Antimons auf nassem Wege,
3. die Vorschläge für die Gewinnung des Antimons auf elektrometallurgischem Wege.

1. Die Gewinnung des Antimons auf trockenem Wege.

Die Verarbeitung der Antimonglanz enthaltenden Erze kann, wie dargelegt, entweder nur die Herstellung von Antimonium crudum oder die Gewinnung von regulinischem Antimon bezwecken, welches letztere noch einer Raffination zu unterwerfen ist. Wir haben daher zu unterscheiden:

A. Die Verarbeitung des Antimonglanzes auf Antimonium crudum.
B. Die Verarbeitung des Antimonglanzes und der sonstigen Antimonerze auf metallisches Antimon.
C. Das Raffiniren des Antimons.

Digitized by Google

A. Die Verarbeitung des Antimonglanzes auf Antimonium crudum.

Erze mit über 90 % Schwefelantimon werden nach vorgängigem Zerkleinern direct als Antimonium crudum verwendet. Erze unter 90 % Schwefelantimon bis herab zu 40 bis 50 % werden der Saigerung unterworfen, falls sie die hierfür geeignete Stückgrösse (über Haselnussgrösse, am besten Wallnussgrösse) besitzen. Erzklein sowie Erze von einem geringeren Gehalte an Schwefelantimon als angegeben werden direct auf Antimon verarbeitet. (Das Erzklein würde sich auch durch Schmelzen in Oefen auf Antimonium crudum verarbeiten lassen.)

Das Aussaigern des Schwefelantimons aus den es begleitenden Gesteinsarten und Mineralien ist ermöglicht durch den verhältnissmässig niedrigen, bei Dunkelrothglut liegenden Schmelzpunkt desselben. Die Innehaltung der richtigen Temperatur ist von grosser Wichtigkeit für das Ergebniss der Saigerung, indem bei die Rothglut übersteigender Temperatur Schwefelantimon verflüchtigt wird, während bei zu niedriger Temperatur grössere Mengen von Schwefelantimon in den Rückständen verbleiben. Ein weiteres Erforderniss für einen guten Verlauf der Saigerung ist die passende Stückgrösse der Erze. Je kleiner die Korngrösse der Erze ist, um so unvollkommener ist die Saigerung und um so reicher fallen die Rückstände aus, indem feine Erze sich sehr dicht zusammenlegen und dadurch das Abfliessen des geschmolzenen Schwefelmetalles verhindern. Am besten hat sich Wallnussgrösse bewährt. Feine Erze mit nicht hohem Antimongehalte eignen sich besser zur Herstellung von regulinischem Antimon.

Im Handel legt man grossen Werth auf ein strahliges Gefüge des Antimonium crudum. Dasselbe lässt sich durch langsames Erkalten des ausgesaigerten Schwefelantimons erzielen. Bei zu raschem Erkalten des letzteren fehlt dieses Gefüge.

Das Aussaigern kann sowohl in Gefässöfen als auch in Flammöfen geschehen. In den Gefässöfen ist das Erz in Töpfen oder Röhren eingeschlossen, während es in den Flammöfen frei auf der Sohle derselben liegt. Die Gefässöfen erfordern mehr Brennmaterial als die Flammöfen, geben dafür aber auch ein höheres Ausbringen als die letzteren. Die Flammöfen erfordern weniger Brennstoff und Arbeitslohn als die Gefässöfen, sind aber mit erheblichen Verlusten an Schwefelantimon durch Verflüchtigung und Oxydation verbunden.

Das Aussaigern in Gefässöfen.

Das Saigern geschieht in Tiegeln oder Röhren. Die Tiegel werden entweder direct von dem Brennstoffe umgeben oder von der Flamme einer Rostfeuerung geheizt. Die Röhren werden durch Rostfeuerung geheizt. Der Betrieb bei Anwendung von Tiegeln ist discontinuirlich, während die Röhren einen continuirlichen Betrieb gestatten und einen geringeren Brennstoffaufwand verursachen als die Tiegel.

Digitized by Google

Das Aussaigern in Tiegeln.

Direct von Brennstoff umgebene Tiegel sind zu Wolfsberg im Harz, zu Magurka, Rosenau und Gross-Göllnitz in Ungarn, zu Milleschau in Böhmen und zu Malbosc in Frankreich angewendet worden. Dieselben erfordern zwar einen hohen Brennstoffverbrauch, gestatten aber wegen der einfachen Einrichtung das Aussaigern auf der Grube. Man würde sie daher nur dann anwenden, wenn bei reichen Erzen und billigem Brennstoff (Holz oder Steinkohle) das Antimonium crudum auf der Grube hergestellt werden soll.

Die Tiegel werden aus feuerfestem Thon hergestellt und können je nach ihrer Grösse 5 bis 25 kg Erz aufnehmen. Im Boden derselben befinden sich 4 bis 5 Löcher von 10 bis 15 mm Durchmesser, durch welche das ausgesaigerte Schwefelantimon ausfliesst. Diese Tiegel setzt man auf Sammeltöpfe aus gebranntem Thon zur Aufnahme des ausgesaigerten Schwefelantimons. Die Sammeltöpfe stellt man, um ein langsames Erkalten des Schwefelantimons zu erzielen, in Sand, Asche oder Kohlengestübbe. Die Tiegel stehen reihenweise, oft zu mehreren Reihen, in bestimmten Entfernungen von einander. Eine Reihe enthält 20 bis 30 Tiegel. Der Raum, in welchem sich dieselben befinden, wird von niedrigen Mauern (trockener Mauerung) umgeben. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Tiegeln sowie zwischen Mauerwerk und Tiegeln wird mit Brennstoff (Holz oder Steinkohle) ausgefüllt. Nach dem Anzünden des Brennstoffs beginnt die Saigerung, welche je nach der Grösse des Einsatzes 2 bis 12 Stunden dauert. Nach Beendigung derselben werden die Tiegel von den Sammeltöpfen abgehoben, entleert, von Neuem besetzt und dann wieder auf die Sammeltöpfe aufgesetzt. Die letzteren werden entweder nach jeder Saigerung oder erst, wenn sie mit Schwefelantimon gefüllt sind, entleert. Die Rückstände halten gewöhnlich nicht unter 12 % Schwefelantimon zurück.

Die Einrichtung der früher zu Wolfsberg am Harz angewendeten Saigervorrichtung ist aus der Figur 298[1]) ersichtlich.

a ist der mit einem durchlöcherten Boden versehene Saigertiegel; b ist der Sammeltopf; derselbe ist mit einer Schicht von schlechten Wärmeleitern (Asche, Sand, Erde oder Kohlenlösche) umgeben, um die rasche Abkühlung seines Inhaltes zu verhindern. m sind die hier eine einzige Reihe von Tiegeln umgebenden in trockener Mauerung aufgeführten, mit Zuglöchern versehenen Wände. Die Höhe der Tiegel beträgt 30 cm, der Durchmesser 20 cm und der Einsatz 10 kg.

Zu Malbosc (Ardèche) in Frankreich betrug der Einsatz pro Tiegel 15 kg. Nach der Verarbeitung von je 4 Einsätzen, welche im Ganzen 40 Stunden erforderten, war der Sammeltopf gefüllt und wurde entleert.

---

[1]) Kerl, Metallhüttenkunde S. 520.

Digitized by Google

In dieser Zeit lieferten 20 Tiegel 469 kg Schwefelantimon bei einem Brennstoffaufwand von 1487 kg Steinkohlen und 200 kg Reisig.

Von der Flamme einer Rostfeuerung geheizte Tiegel gestatten eine bessere Ausnutzung des Brennstoffs sowie die Verwendung ärmerer Erze, doch ist das Saigern in denselben mit grösserer Belästigung der Arbeiter verbunden als das Saigern in der vorbeschriebenen Weise. Diese Tiegel stehen in Flammöfen zur Seite der Roste oder im Kreise um dieselben herum. Die Töpfe zur Aufnahme des ausgesaigerten Schwefelantimons stehen entweder unter der Sohle des Ofens in einem Sandbett, so dass sie von der Flamme nicht getroffen werden können, oder sie befinden sich ausserhalb des Ofens und stehen durch Thonröhren mit den Saigertiegeln in Verbindung. Die Einrichtung der letzteren Art verdient den Vorzug, weil die Entleerung der Sammeltöpfe keine Unterbrechung

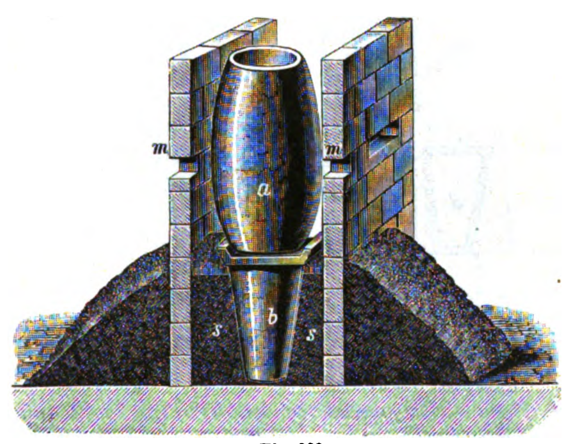


Fig. 298.

des Ofenbetriebes bedingt, wie bei der ersteren Art. Saiger-Apparate mit Tiegeln und Untersätzen im Ofen standen zu La Lincoule (Haute Loire) in Frankreich in Anwendung, während derartige Apparate mit Sammeltöpfen ausserhalb des Ofens in Ungarn benutzt wurden. Ein Apparat der letzteren Art erhellt aus Figur 299. F ist der Flammofen, r der Rost; b sind die mit Deckeln versehenen Saigertiegel, d die Sammeltöpfe, c die Verbindungsrohre zwischen Saigertiegeln und Sammeltöpfen. a sind Oeffnungen zum Einführen der Erze in die Tiegel.

Auch bei dieser Einrichtung ist der Brennstoffaufwand noch ein vergleichsweise hoher und die Production eine beschränkte. Sie steht daher den mit Röhren versehenen Saigervorrichtungen nach.

Digitized by Google

Das Aussaigern in Röhren.

Das Aussaigern kann sowohl in liegenden als auch in stehenden Röhren geschehen. Liegende Röhren scheinen keine Anwendung gefunden zu haben. Stehende Röhren hat man zu Malbosc in Frankreich und zu Banya in Ungarn benutzt und mit denselben hinsichtlich des Brennstoffverbrauchs, des Durchsetzquantums und der Arbeitslöhne erheblich günstigere Resultate erzielt als mit den Tiegeln.

Die Einrichtung des zu Malbosc angewendeten Saigerapparates ist aus den Figuren 300 und 301 ersichtlich[1]). Die Röhren befinden sich zu je 4 in einem mit 3 Rosten g versehenen Ofen und sind durch das Gewölbe des letzteren hindurchgesteckt. Sie sind 1 m hoch, besitzen an ihrem oberen Ende 25 cm, an ihrem unteren Ende 20 cm lichten Durch-

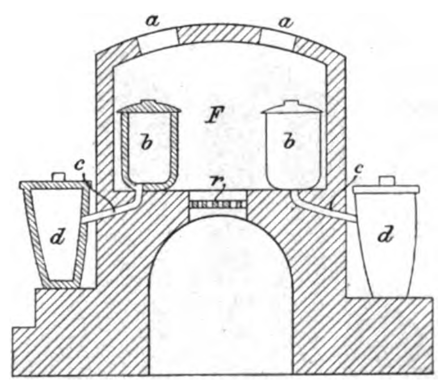


Fig. 299.

messer. Die Wandstärke derselben beträgt 1,5 bis 2 cm. Das obere Ende derselben wird während des Saigerns durch Deckel verschlossen, während das untere offene Ende auf mit Löchern zum Abfliessen des Schwefelantimons versehenen Thontellern steht. Zum Ausräumen der Rückstände besitzen die Röhren an ihrem unteren Ende seitliche Oeffnungen a von 0,07 m Breite und 0,12 m Höhe, welche während der Saigerung durch Thonpfropfen oder auflutirte Thonplatten verschlossen gehalten werden. e sind 40 cm hohe und 25 cm weite Sammeltöpfe zur Aufnahme des aussaigernden Schwefelantimons. Dieselben befinden sich in durch Thüren i verschliessbaren Canälen auf Wagengestellen und werden, sobald sie gefüllt sind, aus den Canälen herausgefahren und durch leere Sammeltöpfe ersetzt. Die Thüren sind mit Spähöffnungen zur Beobachtung des Ganges der Saigerung versehen. Die Hauptmenge der Feuergase umspült die Röhren und tritt dann durch 3 Füchse h in die Esse. In den Fuchscanälen sind Register zur Regulirung der Feuerung angebracht. Ein

[1]) Plattner-Richter, Hüttenkunde. S. 6.

Digitized by Google

kleiner Theil der Feuergase gelangt durch die 10 cm hohen und breiten Oeffnungen b in die Canäle, in welchen sich die Sammeltöpfe befinden und

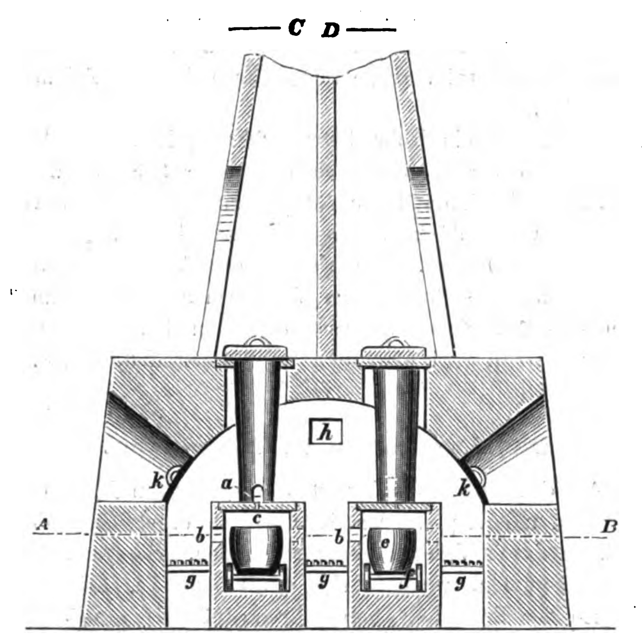


Fig. 300.

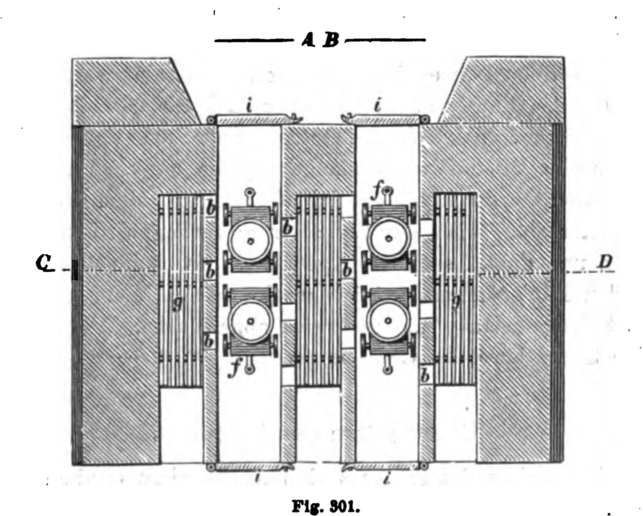


Fig. 301.

hält die letzteren und das in ihnen angesammelte Schwefelantimon in der erforderlichen Temperatur. k sind Oeffnungen, durch welche die Saigerrückstände ausgezogen und etwaige Schäden der Röhren ausgebessert

Digitized by Google

werden. Dieselben sind während des Betriebes durch gusseiserne Vorsetzplatten verschlossen. Ein neu in Betrieb zu setzender Ofen muss 48 Stunden lang bis zu heller Rothglut vorgewärmt werden. Die Regulirung der Temperatur geschieht nach der Farbe des aussaigernden Schwefelantimons. Dieselbe muss bläulich sein. Eine rothe Farbe ist das Zeichen einer zu hohen Temperatur.

Der Einsatz für ein Rohr betrug 250 kg Erz. Die Aussaigerung des Schwefelantimons aus demselben erforderte 3 Stunden. Das Ausbringen an Schwefelantimon betrug 50%. Zum Aussaigern von 100 kg Schwefelantimon waren 64 kg Steinkohlen erforderlich. Die Haltbarkeit der Röhren betrug 20 Tage. Die Kosten des Aussaigerns von 100 kg Schwefelantimon betrugen bei diesem Verfahren an Arbeitslohn 1,53 frcs. und an Brennstoff 1,28 frcs., während dieselben bei dem Aussaigern in Tiegeln an Arbeitslohn 2,21 frcs. und an Brennstoff 6,34 frcs. betrugen.

Das Aussaigern in Flammöfen.

Diese Art des Saigerns erfordert die geringsten Kosten an Brennstoff, Arbeitslohn und Reparaturen, ist aber mit erheblichen Verlusten an Schwefelantimon durch Verflüchtigung verbunden. Sie kann desshalb nur dann in Frage kommen, wenn es sich darum handelt, bei niedrigen Gewinnungskosten der Erze und hohen Brennstoffpreisen möglichst schnell grosse Mengen von Antimonium crudum ohne Rücksicht auf Verluste an Schwefelantimon herzustellen. Das Verfahren wurde früher zu Ramée (Vendée) in Frankreich angewendet.

Die Saigeröfen können ähnlich eingerichtet sein wie die Saigeröfen zur Reinigung des Bleis von Kupfer oder auch die Gestalt des deutschen Treibofens besitzen, in welchem letzteren Falle am tiefsten Punkte des Treibheerdes eine Stichöffnung angebracht sein muss. Das aussaigernde Schwefelantimon fliesst durch die Stichöffnung in vor dem Ofen angebrachte Sammelbehälter ab. Gegen das Ende der Saigerung wird die Stichöffnung verschlossen und darauf sehr stark gefeuert. Es sammelt sich nun das noch in den Rückständen verbliebene Schwefelantimom unter der sich bildenden Schlackendecke an und wird abgestochen. Die Schlacke wird durch eine Seitenthüre des Ofens abgezogen.

Erzeugnisse des Saigerns.

Die Erzeugnisse des Saigerns sind Antimonium crudum und Saigerrückstände.

Das Antimonium crudum ist häufig durch Schwefelarsen, Schwefelblei und Schwefeleisen verunreinigt. Die Verunreinigungen verschiedener Sorten desselben aus Ungarn ergeben sich aus den nachstehenden Analysen:

Digitized by Google

	Rosenau	Liptau	Magurka	Neusohl
FeS	1,102	4,093	—	3,235
PbS	—	—	—	
As_2S_3	0,568	3,403	—	0,247
Cu	—	—	0,59	—
Pb	—	—	3,75	—
Fe	—	—	2,85	—

Die Saigerrückstände enthalten bis über 20% Schwefelantimon. Das letztere findet sich nicht nur im Innern der Stücke, sondern überzieht dieselben auch äusserlich in Gestalt einer dünnen Glasur.

Nach Hering[1]) zeigten Saigerrückstände die nachstehende Zusammensetzung:

Sb_2S_3	20,40
FeS	2,87
FeS_2	1,23
SiO_2	59,84
Al_2O_3	4,65
CaO	5,22
CO_2	4,10
Alkalien und kohlige Theile	1,69

Die Saigerrückstände mit hinreichendem Antimongehalt werden auf metallisches Antimon verarbeitet.

B. Die Verarbeitung des Antimonglanzes und der sonstigen Antimonerze auf metallisches Antimon.

Die Verarbeitung des Antimonglanzes auf metallisches Antimon kann sowohl durch die sog. Röst- und Reductionsarbeit als auch durch die sog. Niederschlagsarbeit geschehen.

Die Röst- und Reductionsarbeit besteht in einer oxydirenden Röstung des Antimonglanzes und in der Reduction der hierdurch gebildeten Oxyde des Antimons durch Kohle unter Zuschlag von Fluss- und Deckmitteln (Soda, Pottasche, Glaubersalz) in Schachtöfen oder Flammöfen, in seltenen Fällen auch in Gefässöfen.

Die Niederschlagsarbeit besteht in dem Zusammenschmelzen des Antimonglanzes oder des Antimonium crudum mit Eisen und Flussmitteln, wodurch unter Entstehung von Schwefeleisen das Antimon im metallischen Zustande ausgeschieden wird. Die Ausführung der Niederschlagsarbeit geschieht in Gefässöfen oder in Flammöfen.

Eine Gewinnung des Antimons aus dem Antimonglanz durch eine sog. Röst- und Reactionsarbeit, wie sie bei der Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz stattfindet, ist nicht möglich, weil Schwefelantimon und Antimon-

[1]) Dingler, Bd. 230. S. 253.

Digitized by Google

oxyd sich nicht gegenseitig in Metall und Schweflige Säure zerlegen, wie es bei der Einwirkung von Schwefelblei auf Bleioxyd und Bleisulfat der Fall ist. Schwefelantimon und Antimonoxyd schmelzen ohne Zersetzung zu Oxysulfureten (Antimonglas) zusammen. Antimonsaures Antimonoxyd dagegen wird durch Schwefelantimon nur zu Antimonoxyd reducirt, wobei gleichzeitig Antimonglas entsteht.

Die Röst- und Reductionsarbeit ist weniger kostspielig als die Niederschlagsarbeit und gestattet die Verwendung von ärmeren Erzen sowie von Saigerrückständen des Antimonium crudum. Sie verdient daher den Vorzug vor der Niederschlagsarbeit.

Die Niederschlagsarbeit erfordert reiche Erze oder Antimonium crudum und ist in Folge hohen Brennstoffverbrauchs und hoher Arbeitslöhne theuer in der Ausführung. Sie wird desshalb nur noch selten angewendet.

Die sonstigen Antimonerze bilden nicht den Gegenstand der selbstständigen Verhüttung. Sie werden, wenn sie schwefelhaltig sind, von Anfang an mit dem Antimonglanz zusammen verarbeitet. Sind sie oxydisch, so werden sie einem reducirenden Schmelzen unterworfen, d. i. gemeinschaftlich mit dem gerösteten Antimonglanz verarbeitet.

Die Röst- und Reductionsarbeit.

Die Röst- und Reductionsarbeit zerfällt in die Röstung des Antimonglanzes oder die Röstarbeit und die darauf folgende Reduction der bei der Röstung erhaltenen Oxyde des Antimons oder die Reductionsarbeit.

Die Röstung des Antimonglanzes.

Die Röstung des Antimonglanzes kann entweder so geführt werden, dass man als Röstproduct vorwaltend nicht flüchtiges antimonsaures Antimonoxyd erhält, oder so, dass man flüchtiges Antimonoxyd erhält, welches in besonderen Condensationsvorrichtungen aufgefangen werden muss. Die erstere Art der Röstung bildet die Regel für die Antimongewinnung. Die letztere Art der Röstung, welche man „verflüchtigende Röstung" genannt hat, ist für die Gewinnung von Antimon vorgeschlagen worden, scheint aber bis jetzt nur zur Herstellung von Antimonoxyd als Farbstoff in Anwendung gekommen zu sein.

Die chemischen Vorgänge bei der normalen oxydirenden Röstung des Antimonglanzes in Pulverform, welche die Verwandlung des Antimonglanzes in antimonsaures Antimonoxyd bezweckt, sind bei Innehaltung der richtigen Luftzufuhr und der richtigen Temperatur (nicht viel über 350°) die nachstehenden.

Sobald die Temperatur erreicht ist, bei welcher die Affinität des Sauerstoffs der Luft zum Schwefel des Schwefelantimons rege wird, entsteht Schweflige Säure und Antimonoxyd. Das letztere verwandelt sich

Digitized by Google

zum Theil in Antimonsäure, welche sich mit dem vorhandenen Antimonoxyd zu antimonsaurem Antimonoxyd verbindet. Sind anderweite Metalloxyde anwesend, welche geneigt sind, antimonsaure Salze zu bilden, so wird ein Theil des Antimonoxyds bei Zutritt der Luft durch Contactwirkung in Antimonsäure verwandelt, welche sich mit den betreffenden Metalloxyden zu Antimoniaten verbindet. Eine Bildung von schwefelsaurem Antimonoxyd findet nicht statt. Sind dem Antimonglanz grössere Mengen von fremden Schwefelmetallen beigemengt, welche bei der oxydirenden Röstung Sulfate bilden, so findet noch vor der Sulfatbildung die Bildung von Antimoniaten der betreffenden Metalle statt.

War der Antimonglanz rein, so erhält man als Röstproduct unter Innehaltung der richtigen Temperatur und der richtigen Luftzufuhr hauptsächlich antimonsaures Antimonoxyd, welchem Antimonglas und unzersetztes Schwefelantimon beigemengt sind. Sind in dem Erze fremde Schwefelmetalle und Arsenverbindungen enthalten, so treten auch antimonsaure und arsensaure Metalloxyde sowie Sulfate im Röstgute auf.

Da Schwefelantimon sowohl wie Antimonoxyd schon bei dunkler Rothglut schmelzen und Antimonglas bilden, und da ausserdem das Antimonoxyd und das Schwefelantimon flüchtig sind, so ist die Innehaltung der richtigen Temperatur von der grössten Wichtigkeit für den Ausfall der Röstung. Nach Bidou soll dieselbe 350⁰ nicht erheblich übersteigen. Bei zu niedriger Temperatur wird das Schwefelantimon nicht zersetzt. Bei nur etwas zu hoher Temperatur backt die Masse zusammen und verhindert dadurch den Zutritt der Luft zu dem Schwefelantimon. Bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sich Antimonoxyd. Durch stetes Durchkrählen der in Röstung befindlichen Massen lässt sich bei nicht zu hoher Temperatur dem Zusammenbacken in einem gewissen Maasse entgegenwirken. Auch durch die Gangart des Erzes wird dem Zusammensintern vorgebeugt. Je reicher daher das Erz ist, um so ungünstiger verläuft die Röstung. Auch lässt sich weder das Aussaigern eines Theils Schwefelantimon aus der Röstmasse noch die Bildung von Flugstaub (welcher hauptsächlich aus Antimonoxyd, antimonsaurem Antimonoxyd, Schwefelantimon, Arsenverbindungen und Kohle besteht) vermeiden. Eine Erhöhung der Temperatur zur Oxydation der noch nicht angegriffenen Theile von Schwefelantimon kann erst dann eintreten, wenn der grösste Theil des Schwefelantimons in antimonsaures Antimonoxyd übergegangen ist. Das gaar geröstete Erz soll im Ofen eine röthliche und beim Erkalten eine aschgraue Farbe zeigen. Im Ofen muss sich dasselbe unter dem Röstkrähl sanft anfühlen, ohne zusammenzubacken.

Wird der Luftzutritt bei der Röstung beschränkt, so bildet sich nicht antimonsaures Antimonoxyd, sondern flüchtiges Antimonoxyd.

Bei der „verflüchtigenden Röstung“, welche nur die Bildung von Antimonoxyd und die Verflüchtigung desselben bezweckt, muss die Luftzufuhr beschränkt und die Temperatur hoch gehalten werden. Auch

Digitized by Google

Wasserdampf bewirkt in der Hitze die Bildung von Antimonoxyd unter gleichzeitiger Entstehung von Schwefelwasserstoff.

Die verflüchtigende Röstung ist von Hering für arme Erze und für Saigerrückstände von der Herstellung des Antimonium crudum vorgeschlagen worden, scheint aber nicht zur practischen Ausführung gekommen zu sein. Da das in den Erzen enthaltene Arsen bei der Röstung flüchtigere Verbindungen liefert als das Antimon, so lassen sich die Arsenverbindungen getrennt vom Antimonoxyd auffangen. Bei der verflüchtigenden Röstung bleibt das häufig im Antimonglanz enthaltene Gold und Silber zurück und kann gewonnen werden, ebenso wie die sonstigen zurückbleibenden Metalle.

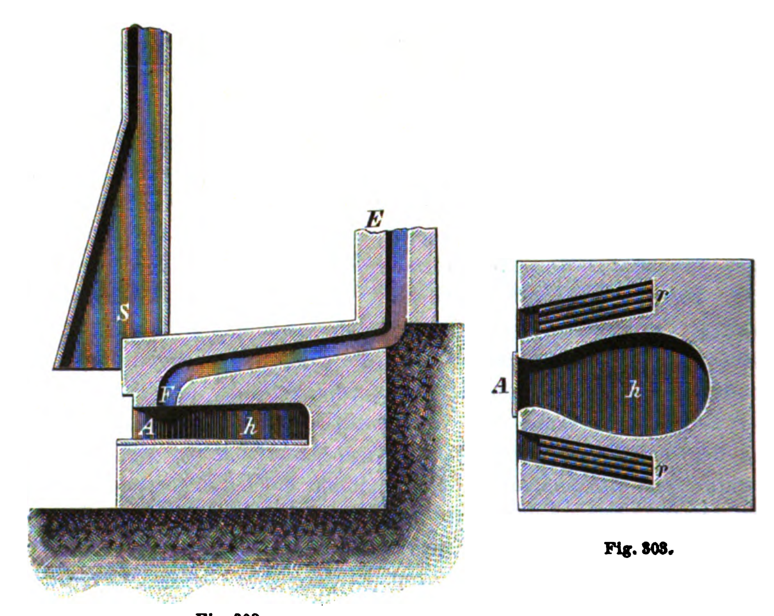


Fig. 302.

Fig. 303.

Die Ausführung der normalen Röstung.

Die normale Röstung des Antimonglanzes (auf antimonsaures Antimonoxyd) wird in mit Condensationsvorrichtungen versehenen Flammöfen ausgeführt. Früher (1862) sind auch Muffelöfen (Ungarn) zur Anwendung gelangt. Die Flammöfen sind entweder Krählöfen (mit discontinuirlichem Betrieb) oder Fortschaufelungsöfen.

Krählöfen standen früher zu Bouc und Septèmes (Rhône) in Frankreich und stehen noch gegenwärtig zu Siena in Toscana in Anwendung. Der Fortschaufelungsöfen bedient man sich z. B. zu New-Brunswick in Canada und zu Banya in Ungarn. Die Fortschaufelungsöfen arbeiten mit weniger Brennstoff und Arbeitslöhnen als die Krählöfen.

Digitized by Google

Die Einrichtung des früher zu Bouc und Septèmes angewendeten Krählofens mit 2 Rosten ist aus den Figuren 302 und 303 ersichtlich[1]).

Der horizontale Heerd h besitzt eine eiförmige Gestalt und hat eine Länge von 2,5 m und eine grösste Breite von 1,4 m. r sind die zu beiden Seiten des Heerdes liegenden Rostfeuerungen von je 1,6 m Länge und 0,35 m Breite. Die Feuergase ziehen durch die im Gewölbe angebrachte Fuchsöffnung F in den Fuchscanal und durch den letzteren in die Esse E. A ist die Arbeitsöffnung des Ofens. S ist ein vor der letzteren angebrachter Schornstein zum Schutze der Arbeiter gegen die antimonhaltigen Dämpfe.

In diesen Ofen wurden 250 bis 300 kg gemahlenes und gesiebtes Erzes eingesetzt und in 6 Stunden abgeröstet. In den ersten 2 Stunden hielt man die Arbeitsöffnung verschlossen. Alsdann wurde sie geöffnet; das Erz wurde aufgebrochen und bis zum Schlusse der Röstung durchgerührt. Der Antimonverlust soll bei gut geführter Röstung nur 2 % betragen haben.

In Siena[2]) beträgt der Einsatz in den Krählofen 200 kg gemahlenes und gesiebtes Erz. Die Dauer der Röstung beträgt je nach der Reichhaltigkeit des Erzes 3 bis 12 Stunden, indem antimonreiches Erz bei Weitem langsamer geröstet werden muss als antimonarmes Erz. Der Brennstoffverbrauch für einen Einsatz beträgt im Durchschnitte 35 kg Lignit. Der Antimonverlust wird zu 5 % angegeben.

Der Fortschaufelungsofen zu New-Brunswick in Canada[3]) ist 13 m lang, 2,3 m breit und besitzt 10 Arbeitsöffnungen an jeder langen Seite des Ofens. Der Abstand zwischen Heerd und Gewölbe beträgt 0,63 m. Der Feuerraum ist 0,63 m breit. Die Feuerbrücke ist 157 cm hoch und 314 mm breit. In dem Ofen befinden sich während der Röstung 5 Einsätze zu je 300 kg. In 24 Stunden werden 900 kg Erz (3 Einsätze) abgeröstet. Das Erz verbleibt hiernach 40 Stunden im Ofen. 2 Stunden vor dem Ausziehen wird das Erz stärker erhitzt und alle 5 Minuten durchgerührt. Das gar geröstete Erz muss eine matt graugelbe Farbe zeigen. Der Brennstoffaufwand in 24 Stunden beträgt $^3/_4$ cord Holz. Der Röstverlust wird zu 7,5 % angegeben.

Der Fortschaufelungsofen zu Banya in Ungarn ist 8 m lang, 2 m breit und besitzt an der einen langen Seite 5 Arbeitsöffnungen. Das Erz wird in Einsätzen von je 200 kg an der Fuchsseite des Ofens aufgegeben und bleibt 20 Stunden im Ofen. In 24 Stunden werden 1200 kg Erz abgeröstet. Der Brennstoff ist Braunkohle, welche auf einem Treppenrost verbrannt wird.

Es sind auch Flammöfen mit nach der einen langen Seite des Ofens

---

[1]) Kerl, Metallhüttenkunde, S. 524.

[2]) Bidou, L'antimoine en Toscane. Génie civil 1882.

[3]) Engin. and Min. Journ. 1873, XVI, No. 25.

Digitized by Google

geneigter muldenförmiger Heerdsohle empfohlen worden, in welchen sowohl die Röstung als auch die Reductionsarbeit ausgeführt werden kann. Da sich die Aussaigerung eines Theiles Schwefelantimon bei der Röstung nicht vermeiden lässt, so kann das letztere bei dieser Einrichtung des Ofens abgestochen und als Antimonium crudum in den Handel gebracht werden.

Die verflüchtigende Röstung.

Diese Art der Röstung ist, wie erwähnt, von Hering für die Verarbeitung armer Erze und für die Verarbeitung der Saigerrückstände von der Gewinnung des Antimonium crudum vorgeschlagen worden. Die Erze bzw. Rückstände sollen in einem Glasflammofen bei so hoher Temperatur geröstet werden, dass das Antimon als Oxyd verflüchtigt wird. Das letztere soll in Condensationskammern aufgefangen werden. Das sublimirte Antimonoxyd soll sehr rein sein und bei der Reduction ein sehr reines Metall liefern.

Soll das Antimonoxyd als Anstrichfarbe, welche indess nur eine beschränkte Verwendung hat, benutzt werden, so muss die Röstung im Interesse der Erzielung einer rein weissen Farbe desselben im Muffelofen vorgenommen werden. Oehme röstet das Schwefelantimon zu diesem Zwecke bei beschränktem Luftzutritt unter Zuführung von Wasserdampf. Es soll hierbei unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein reines, in weissen Nadeln sublimirendes Antimonoxyd entstehen. Der Wasserdampf wird durch Einträufeln von Wasser in die Röstmuffel erzeugt. Die Luft lässt man durch eine kleine Oeffnung am vorderen Ende der Muffel eintreten.

Die Einrichtung des Apparates ist aus den Figuren 304 und 305 ersichtlich. M ist die Muffel. L ist die Luftzuführungsöffnung. w ist die Oeffnung zum Einträufeln von Wasser in die Muffel. Dasselbe fliesst durch das mit einem Hahn versehene Rohr R zu. Die Gase und Dämpfe treten durch das Rohr x aus der Muffel in das Rohr y, gelangen aus demselben in die Flugstaubkammern z und treten dann durch ein horizontales Rohr in einen mit Wasser berieselten eisernen Scrubber s, in welchem die letzten Theile von Antimonoxyd aufgefangen werden. Die nicht verdichteten Gase treten aus dem Scrubber in den Essencanal v. m ist die Thüre zur Feuerung, n die Thüre zum Aschenfall. Die Feuergase treten, nachdem sie die Muffel umspült haben, in den Essencanal v. T ist eine Oeffnung zum Reinigen der Flugstaubcanäle.

Der Zufluss des Wassers muss so regulirt werden, dass die Dämpfe des Antimonoxyds sowohl wie das sublimirte Antimonoxyd nicht feucht werden, indem andernfalls durch den Schwefelwasserstoff Schwefelantimon gebildet wird. Bei zu starkem Luftzutritte entsteht Schweflige Säure und antimonsaures Antimonoxyd, welches letztere in der Muffel zurückbleibt. Als beste Temperatur für den guten Verlauf des Prozesses wird dunkle Rothglut angegeben.

Ueber die Betriebsergebnisse dieses Verfahrens ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Digitized by Google

Die Reductionsarbeit.

Die Reductionsarbeit bezweckt die Reduction des antimonsauren Antimonoxyds (bzw. des Antimonoxyds) zu metallischem Antimon.

Wollte man die Reduction durch Kohle allein bewerkstelligen, so würde ein grosser Theil des Antimons als Antimonoxyd verflüchtigt werden. Auch würde aus dem noch im Röstgute vorhandenen Schwefelantimon das Antimon nicht abgeschieden werden. Man schlägt daher noch Körper zu, welche einerseits in Folge ihrer Leichtflüssigkeit das Röstgut bedecken und eine Verflüchtigung des Antimons verhindern, andererseits

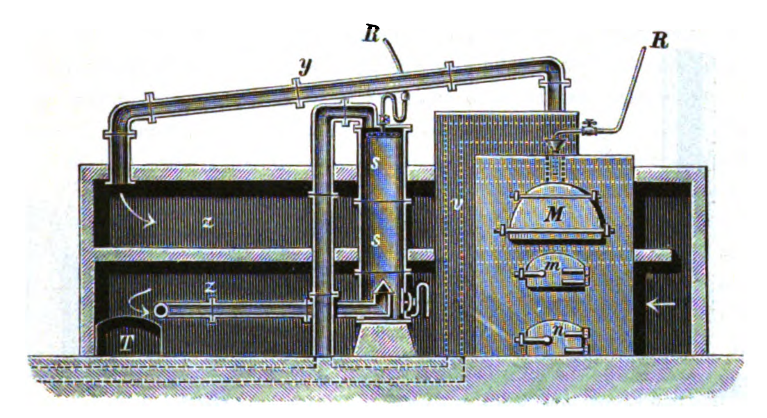


Fig. 304.

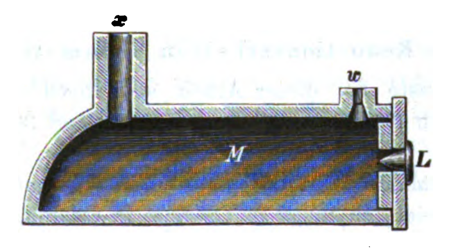


Fig. 305.

zur Bildung einer leichtflüssigen Schlacke beitragen und aus dem Schwefelantimon das Metall abscheiden. Am vortheilhaftesten sind solche Zuschläge, welche gleichzeitig die das metallische Antimon verunreinigenden Elemente entfernen und daher auch als Raffinirmittel wirken. Hierhin gehören alkalische Salze wie Soda, Pottasche, Glaubersalz.

Die Ausführung der Reductionsarbeit geschieht in Flammöfen oder Schachtöfen, nur ausnahmsweise in mit Tiegeln versehenen Gefässöfen. Der Flammofenbetrieb verläuft zwar glatt und übersichtlich, ist aber mit erheblichen Verlusten an Antimon verbunden und desshalb nur bei reichen Erzen und billigem rohen Brennstoffe anzuwenden.

Digitized by Google

Der Schachtofenbetrieb ist mit geringeren Antimonverlusten verbunden als der Flammofenbetrieb und erfordert geringere Kosten als der letztere, bietet aber technische Schwierigkeiten wegen der Bildung einer hinreichend leicht- und dünnflüssigen, das ausgeschiedene Antimon vor Verflüchtigung und vor dem oxydirenden Einflusse des Gebläsewindes schützenden Schlacke. Er ist noch bei Erzen anwendbar, welche sich wegen geringen Antimongehaltes nicht mehr für den Flammofenprozess eignen.

Die Gewinnung des Antimons durch Schmelzen des Röstgutes in Tiegeln in Gefässöfen erfordert einen hohen Brennstoffaufwand und hohe Arbeitslöhne und kommt daher nur in Ausnahmefällen zur Anwendung.

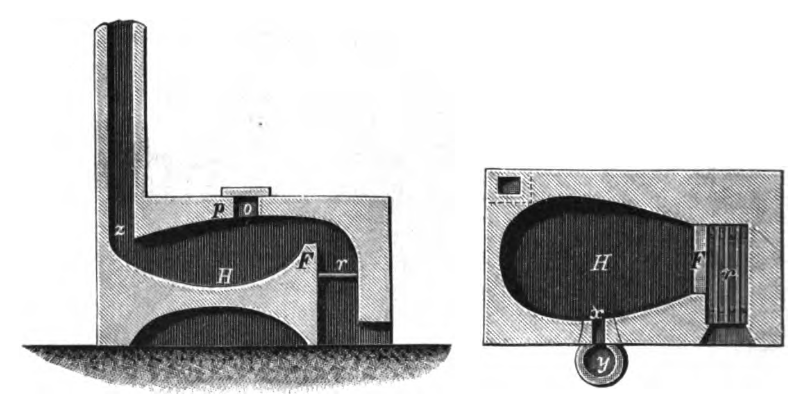


Fig. 306. Fig. 307.

Die Reductionsarbeit in Flammöfen.

Die Metallverluste bei dieser Arbeit sind hoch und betragen mindestens 12 %. Nach Helmhacker sollen dieselben auf 30 bis 40 % steigen können.

Flammöfen standen bzw. stehen noch in Anwendung zu Bouc und Septèmes in Frankreich, zu Siena in Toscana, in Oberungarn und zu New-Brunswick in Canada.

Zu Bouc und Septèmes (Rhône) wurde das geröstete Erz zusammen mit oxydischen Erzen aus der Provinz Constantine in Algier und mit antimonhaltigem Flugstaub in Flammöfen mit eiförmigem Heerde von 2,4 m Länge, 1,6 m Breite in der Mitte und 1 m Breite an der Feuerbrücke verarbeitet[1]). Der stark concave, aus feuerfesten Steinen hergestellte Heerd des Ofens war nach der einen langen Seite desselben hin geneigt und durch einen Stichcanal mit dem vor dem Ofen in der Hüttensohle angebrachten Stechheerd verbunden. Die Herdsohle war in der Mitte 1 m vom Gewölbe entfernt.

[1]) Simonin, Bull. de la société de l'industrie. Tome III, livre 4, p. 577.

Digitized by Google

Die Einrichtung des Ofens ist aus den Figuren 306 und 307 ersichtlich. H ist der Heerd, O die (0,4 m weite) Oeffnung zum Eintragen der Zuschläge. x ist die Arbeitsöffnung, y der Stechheerd, F die mit ihrer oberen Fläche 0,4 m über dem Roste r und 0,3 m unter dem Gewölbe p belegene Feuerbrücke. z ist der (0,2 m weite) Fuchs. Derselbe steht mit einem (120 m langen) Condensationscanal zum Niederschlagen des antimonhaltigen Flugstaubes in Verbindung, welcher seinerseits in die Hauptesse mündet. Der in diesem Condensationscanal abgelagerte Flugstaub enthielt bis 50 % Antimon.

Der Einsatz des Ofens bestand aus 180 bis 250 kg Röstgut, oxydischem Erz und Flugstaub, aus 40 bis 50 kg aus Kochsalz und geringen Mengen von Soda und auch manchmal aus geringen Mengen von Glaubersalz bestehenden Zuschlägen, aus 30 bis 35 kg Holzkohlenklein und 100 bis 150 kg Schlacken von der Verarbeitung des letzten Einsatzes. Diese Schlacken bestanden hauptsächlich aus Kochsalz. Zuerst wurden die Zuschläge in den Ofen eingelassen und eingeschmolzen. Wenn dieselben in gutem Flusse waren (gegen 1 Stunde nach dem Einsetzen), wurde mit dem Eintragen der übrigen Bestandtheile der Beschickung begonnen. Dieselben wurden in Portionen von je 20 kg in Zeiträumen von je 15 Minuten durch die Arbeitsthüre eingetragen und in die geschmolzenen Massen eingerührt. Der nach dem Einrühren einer Portion gebildete Schaum wurde durch die Arbeitsthüre ausgezogen. Nach dem Einrühren der letzten Portion wurde stark gefeuert und dann abgestochen. Der ganze Prozess dauerte 4 bis 6 Stunden. Bei demselben wurde aus den Oxyden und Schwefelverbindungen des Antimons durch Kohle und Soda das Antimon ausgeschieden.

Die Gangarten wurden durch die Soda verschlackt. Das Glaubersalz wurde zu Schwefelnatrium reducirt, welches letztere einen Theil der fremden Metalle als Schwefelmetalle in die Schlacke führte.

Das Kochsalz, welches wie Soda und Glaubersalz als Fluss- und Deckmittel wirkte, führte gleichfalls die fremden Metalle als Chlorverbindungen in die Schlacke.

Der Brennstoffverbrauch für die Verarbeitung eines Einsatzes betrug 250 bis 300 kg.

Der Antimonverlust betrug 14 bis 15 % des in den Erzen enthaltenen Metalls.

Schlacke und Antimon sammelten sich in dem Stechheerde an und wurden aus demselben nach dem Erstarren als ein Ganzes ausgehoben. Der Antimonkönig wurde darauf von den Schlacken befreit und in Stücke zerschlagen.

In Siena[1]) in Toscana wird ähnlich verfahren wie früher zu Bouc und Septèmes.

---

[1]) Bidou, L'antimoine en Toscane. Génie civil 1882.

Digitized by Google

Zur Verarbeitung von 830 Einsätzen waren daselbst erforderlich[1]):

167 236 kg Röstgut,
121 931 - Seesalz,
5 732 - Soda,
40 185 - Glaubersalz,
17 323 - Schlacken von der Verarbeitung der vorhergehenden Einsätze,
1 998 - Eisenschlacken.

Man erhielt hieraus 51 495 kg Antimon.

Der Verlust an diesem Metall ist nicht angegeben.

Zu New-Brunswick in Canada hat der Flammofen 2,60 m Durchmesser und einen aus feuerfestem Thon hergestellten concaven Heerd, welcher in der Mitte 45 cm tief ist. Man lässt daselbst im unmittelbaren Anschlusse an die Reduction des Metalles das Raffiniren desselben folgen. Auf dem rothglühenden Heerde wird zuerst das geröstete Erz im Gewichte von 250 kg ausgebreitet und dann mit 50 kg Glaubersalz und 37,5 kg harter, grobgepulverter Holzkohle bedeckt. Nach 4 Stunden ist die Masse geschmolzen und wallt unter Entweichen von Kohlenoxyd, welches die Schlackendecke durchdringt und verbrennt, heftig auf. Die Masse wird jetzt so lange durchgerührt, bis sie sich in ruhigem Flusse befindet, worauf man das Metall sich ($^1/_2$ Stunde lang) absetzen lässt. Das Feuer lässt man dann bei halb geöffneten Thüren niedergehen, um das Bad abzukühlen. Sobald die Schlacke bei schwacher Rothglut eine breiartige Consistenz zeigt, wird sie aus dem Ofen gezogen, worauf das Material zur Bildung der Raffinirschlacke, bestehend aus 12,5 kg Glaubersalz und 5 kg Holzkohle, eingetragen und stark gefeuert wird. Es bilden sich von Neuem Schwefelnatrium und Soda, welche Körper die Verunreinigungen des Antimons verschlacken. Nach $1^1/_2$ Stunden befinden sich Metall und Schlacke in ruhigem Flusse, und man schreitet zum Ausschöpfen der geschmolzenen Massen in eiserne Gefässe. Das Ausschöpfen geschieht mit Hülfe eiserner Kellen in der Art, dass in den Formen eine mindestens 1,5 cm hohe Schlackendecke auf dem Metall steht. Hierdurch wird es bewirkt, dass der Antimonkönig erst dann erstarrt, wenn die Form gefüllt ist. Sobald das Antimon erstarrt ist, wird die Schlackendecke von demselben entfernt. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus einem Sulfosalze des Antimons und aus Natriumcarbonat und enthält 15 % Antimon. Aus derselben wird das Antimon durch Verschmelzen mit $^1/_5$ ihres Gewichtes an Eisen wiedergewonnen.

Die Metallverluste sind nicht angegeben.

In Ungarn soll man auf einigen Werken gleichfalls das Raffiniren unmittelbar an die Reductionsarbeit angeschlossen haben. Man soll da-

---

[1]) Knab, Métallurgie, p. 528.

Digitized by Google

selbst 250 kg Röstgut mit 10 % Kohlenklein und 3 bis 6 % Glaubersalz im Flammofen in 20 Stunden geschmolzen haben[1]). Alsdann soll man die Schlacke entfernt und 10 bis 12,5 kg Schlacke vom Raffiniren des Antimons (Sternschlacke) zugesetzt haben. Nach dem Einschmelzen derselben wurde zum Ausschöpfen des Metalles geschritten.

Die Reductionsarbeit in Schachtöfen.

Die Reduction des gerösteten Antimonglanzes in Schachtöfen fand früher neben der Flammofenarbeit zeitweise zu Bouc und Septèmes in Frankreich sowie auch zu Oakland in Californien statt. Gegenwärtig steht sie zu Banya in Ungarn in Anwendung.

Zu Bouc und Septèmes[2]) wurden Erze mit 30 bis 40 % Antimongehalt zuerst in Flammöfen geröstet und dann in 3förmigen Schachtöfen, welche als Spuröfen mit verdecktem Auge zugestellt waren, verschmolzen. Die Oefen waren 3,3 m hoch, 0,8 bis 0,9 m tief und 0,6 m breit. Ueber die Zusammensetzung der Beschickung sind Angaben nicht gemacht. In 24 Stunden wurden 2000 bis 2500 kg Erz durchgesetzt. Der Brennstoffverbrauch betrug 50 % an Koks vom Gewichte des Röstgutes. Man erhielt hierbei ein unreines Metall von 92 bis 95 % Antimongehalt, welches noch der Raffination bedurfte.

Zu Oakland in Californien wurden 1882 oxydische Erze in einem Rundschacht-Ofen mit Wassermantel verarbeitet. Auf 80 G.-Th. oxydisches Erz setzte man 100 G.-Th. Schlacke und 30 G.-Th. Koks. Der Ofen hatte keine genügenden Condensationsvorrichtungen. Das Ausbringen an Antimon betrug desshalb nur 77 $^2/_3$ % des probemässigen Gehaltes der Erze.

Zu Banya in Ungarn[3]) werden geröstete Erze (48 bis 49 % Antimon) mit rohen oxydischen Erzen (46 % Antimon), mit rohen (21,4 % Sb) und gerösteten (23 % Sb) Saigerrückständen von der Herstellung des Antimonium crudum sowie mit Flugstaub (56 % Sb) und Raffinirschlacke (25 % Sb) in Schachtöfen verschmolzen. Dieselben sind 6 m hoch, besitzen an der Gicht 1,4 m, in der Formebene 1 m Durchmesser und sind mit 5 Wasserformen versehen. Sie sind als Tiegelöfen zugestellt. In der Minute werden 85 cbm Wind von 30 cm Wassersäule Pressung in den Ofen eingeblasen.

Die Ofen-Campagnen dauern 3 Wochen.

Es werden 2 Sorten Beschickung hergestellt, welche so mit einander abwechseln, dass man auf je 2 Sätze der einen Sorte (I) 1 Satz der anderen Sorte (II) folgen lässt. Diese beiden Sorten sind zusammengesetzt wie folgt:

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1862, S. 408.

[2]) Simonin l. c.

[3]) Stahl u. Eisen, vol. VI. 1886 p. 62.

Digitized by Google

	I	II
	kg	kg
Geröstetes Erz	550	600
Geröstete Saigerrückstände	750	600
In Kalk eingebundenes Erz	200	—
In Kalk eingebundener Flugstaub	100	—
Rohes Erz	—	100
Oxydisches Erz	—	100
Rohe Saigerrückstände	—	100
Kalkstein	600	800
Unreine Schlacken von derselben Arbeit	400	400
Raffinirschlacken	—	200
Unreines Antimon (No. III)	—	100

Das Einbinden des Erzpulvers und des Flugstaubs in Kalk geschieht nur zu Anfang der Ofen-Campagne während 8 bis 10 Tagen, da nach Ablauf dieser Zeit die gedachten Körper ohne Beeinträchtigung des Betriebes in Pulverform aufgegeben werden können. Der Kalkzusatz zum Erzpulver beträgt 10 % vom Gewichte desselben, zum Flugstaub 7 % vom Gewichte desselben.

In 24 Stunden werden 30 metr. Centner Beschickung durchgesetzt.

Man erhält 3 Sorten Rohantimon von der nachstehenden Zusammensetzung:

	I	II	III
Sb	90,02	73,80	65,04
Fe	6,23	16,66	23,80
S	2,85	8,42	10,46

Von I fallen 82,5 %, von II 9 % und von III 8,5 % der gesammten Antimon-Erzeugung.

Die Sorten I und II werden raffinirt, während III zum Schachtofen zurückgeht.

Die Schlacke zeigte die nachstehende Zusammensetzung:

	I	II
SiO_2	46,9	45,9
CaO	34,6	31,4
FeO	15,1	19,9
Sb	0,5	0,9

Die unreine, grössere Mengen von Antimon enthaltende Schlacke wird beim Erzschmelzen zugesetzt.

Hering[1]) schlägt für die Zugutemachung der Saigerrückstände von der S. 459 angegebenen Zusammensetzung einen Rundschacht-Ofen von 6 m Höhe und 1 m Durchmesser in der Formebene mit 3 Formen vor, durch welche letzteren in der Minute 15 cbm Wind von 20 cm Wassersäule

[1]) Dingler, Bd. 230 S. 253.

Digitized by Google

Pressung eingeblasen werden sollen. In einem derartigen Ofen soll man in 24 Stunden 7 t Saigerrückstände bei Zuschlag von 150 % Puddelschlacken, 40 % Kalkstein und 5 % Gyps oder Glaubersalz und bei einem Brennstoffaufwand von 14 % Koks vom Gewichte der Rückstände verarbeiten können.

Die Reductionsarbeit in Gefässöfen.

Die Reduction des gerösteten Erzes in Tiegeln bzw. in Gefässöfen kann wegen ihrer hohen Kosten nur ausnahmsweise bei kleiner Production und bei sehr reichen Erzen oder bei Antimonium crudum zur Anwendung kommen.

Man schmilzt das Röstgut mit rohem Weinstein ($^1/_{10}$ vom Gewichte des Röstgutes) oder mit Holzkohle oder Anthracit und Soda oder Pottasche in Tiegeln aus Thon in Windöfen oder Galeerenöfen und giesst das Metall in mit Talg oder Lehmwasser ausgestrichenen eisernen Formen.

Nach Knab [1]) setzt man in je einen Tiegel 12 kg Röstgut mit 10 % Holzkohle und 7 bis 15 % Kochsalz oder Soda ein. Die Tiegel stehen zu 10 bis 12 in Wind- oder Galeeren-Oefen. In 24 Stunden werden 4 bis 5 Einsätze verarbeitet. Zur Verarbeitung von 1 t Röstgut sollen 700 bis 800 kg Kohlen verbraucht werden. Ein Tiegel soll die Verarbeitung von 7 bis 8 Einsätzen aushalten.

Die Niederschlagsarbeit.

Die Niederschlagsarbeit ist nur für reiche Erze und für Antimonium crudum anwendbar.

Bei dieser Arbeit wird das Antimon aus dem Schwefelantimon durch metallisches Eisen abgeschieden, welches letztere schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur den Schwefel des Schwefelantimons bindet. Das entstandene Schwefeleisen lässt sich in Folge seines hohen specifischen Gewichtes nur unvollständig vom Schwefelantimon trennen. Man schlägt desshalb Natriumsulfat und Kohle zu, um Schwefelnatrium zu bilden, welches letztere mit dem Schwefeleisen eine specifisch leichte und leichtflüssige, sich gut vom Antimon trennende Schlacke bildet. In England schlägt man anstatt Natriumsulfat und Kohle Kochsalz zu. Das Eisen verwendet man am besten in der Form von Dreh- oder Hobelspähnen oder von Weissblechabfällen. Die in den letzteren enthaltene geringe Menge von Zinn schadet dem Antimon nichts. Die Menge desselben darf bei Schwefelblei und Schwefelarsen enthaltenden Erzen nicht zu hoch bemessen werden, weil in diesem Falle nicht nur das Antimon eisenhaltig ausfällt, sondern auch Blei und Arsen aus den gedachten Schwefelverbindungen unter Bildung von Schwefeleisen ausgeschieden und in das Antimon übergeführt werden. Dabei ist andererseits zu berücksichtigen, dass bei dem Zuschlag

[1]) Metallurgie 524 Paris 1891.

Digitized by Google

von Glaubersalz und Kohle ein Theil Eisen zur Zersetzung des Natriumsulfats verbraucht wird. Erfahrungsmässig soll man bei einem Zuschlage von 10 % Glaubersalz und 2 bis 3 % Kohle auf 100 Th. Schwefelantimon nach Karsten 44 Th., nach Liebig 42 Th. Eisen nehmen. Hering schlägt für 100 Th. Schwefelantimon 40 Th. Eisen vor. Berthier empfiehlt auf 100 Th. Schwefelantimon 60 Th. Eisenhammerschlag, 45 bis 50 Th. Soda und 10 Th. Kohlenpulver. Das Eisen scheidet sich als Einfach-Schwefeleisen (FeS) oder als Fe_8S_7 aus (Schweder).

In England setzt man bei Erzen, welche frei von Blei und Arsen sind, grundsätzlich einen Ueberschuss von Eisen zu, um alles in den Erzen enthaltene Antimon auszubringen. Aus dem hierbei erhaltenen eisenhaltigen Antimon entfernt man das Eisen durch Schmelzen mit Schwefelantimon.

Bei der Niederschlagsarbeit treten Verluste an Antimon sowohl durch Verflüchtigung von Schwefelantimon als auch durch Uebergang von Schwefelantimon in die Schlacke ein. Man erhält aus 100 Th. Schwefelantimon bei der Ausführung des Prozesses in Tiegeln anstatt des theoretischen Ausbringens von 71,5 Th. Antimon nach Karsten 64 Th., nach Berthier 65 bis 67 Th. Antimon.

Die Ausführung der Niederschlagsarbeit geschieht grundsätzlich in Gefässöfen. Auch Flammöfen sind trotz der mit dem Betrie derselben verbundenen Antimonverluste benutzt worden. Schachtöfen sind bis jetzt nur versuchsweise zur Anwendung gekommen. Oefen mit Tiegeln wendet man beispielsweise in England und Ungarn an.

Auf den englischen Werken[1]) (Cookson & Co. zu Newcastle on Tyne; Hallet & Fry; Johnson & Matthey; Pontifex & Wood; sämmtlich zu London) verarbeitet man Erze mit 50 bis 55 % Antimongehalt. Dieselben werden in Graphittiegeln zuerst mit einem Ueberschuss von Schmiedeeisen auf ein eisenhaltiges Antimon verschmolzen, wobei das gesammte Antimon aus den Erzen ausgebracht wird. Das eisenhaltige Antimon wird zur Befreiung von Eisen in Graphittiegeln mit Schwefelantimon verschmolzen. Das hierbei erhaltene eisenfreie Antimon wird in Graphittiegeln mit geeigneten Zuschlägen raffinirt. Die gedachten 3 Operationen werden in dem nämlichen Ofen ausgeführt.

Das Erz wird bis auf Haselnussgrösse zerkleinert und dann mit Schmiedeeisen- und Weissblechabfällen, Salz und Schlacken von der nämlichen Arbeit oder Gekrätz von der folgenden Arbeit in Graphittiegeln geschmolzen.

Der Einsatz in einen Tiegel besteht aus 21 kg zerkleinertem Erz (bei 52 % Antimongehalt), 8 kg Eisen, 2 kg Salz und 1/2 kg Schlacke oder Gekrätz. Das Eisen besteht gewöhnlich aus 6 1/2 kg Weissblechabfällen, welche zu einem Klumpen zusammengeschlagen werden, und aus 1 1/2 kg

[1]) Journ. of the Society of Chem. Industr. Jan. 30. 1892. Engin. and Min. Journ. March 12. 1892. — The Mineral Industry 1892 pag. 23.

Digitized by Google

Dreh- und Bohrspähnen. Erz, Salz, Schlacke bzw. Gekrätz und Eisenspähne werden zusammengemengt, während der Weissblechklumpen nach dem Eintragen des Gemenges in den Tiegel als Deckel über dasselbe gelegt wird.

Die Oefen auf den grösseren Werken fassen je 42 Tiegel. Die Feuerung ist Rostfeuerung. Sie besitzen an jeder kurzen Seite einen Rost. Die Feuergase ziehen bis zur Mitte des Ofens und treten daselbst durch einen gemeinschaftlichen Canal aus. Der Heerd des Ofens ist (mit Einschluss der beiden Feuerungen) 16,459 m lang und 2,235 m breit. Er hat ein niedriges Gewölbe, welches 42 durch Deckel verschliessbare Oeffnungen (21 an jeder langen Seite) zum Einbringen und Herausnehmen der Tiegel hat. Die Seiten und das Gewölbe des Ofens sind mit Gusseisenplatten bedeckt. Die Oeffnungen zum Einbringen der Tiegel haben einen Durchmesser von je 0,355 m. An den beiden kurzen Seiten hat das Gewölbe noch je 2 Oeffnungen von je 0,101 m Durchmesser zur Entfernung der auf den Rosten entstandenen Schlacke.

Die zunächst den Feuerungen aufgestellten Tiegel (je 2 an jeder Feuerung) werden mit dem zu raffinirenden Antimon besetzt.

Das Verschmelzen der Erze auf eisenhaltiges Antimon dauert etwas weniger als 3 Stunden. In einem Tiegel werden in 12 Stunden 4 Schmelzungen ausgeführt. Nach Beendigung des Schmelzens giesst man den Tiegelinhalt in kegelförmige Formen aus Gusseisen und trennt nach dem Erkalten desselben den Stein von dem Antimon durch Abschlagen mit einem Hammer. Unmittelbar nach dem Entleeren werden die Tiegel mit neuer Beschickung versehen und wieder in den Ofen eingesetzt.

Der von dem Antimon getrennte Stein und die Schlacke werden abgesetzt.

Das eisenhaltige Antimon, „Singles“ genannt, enthält 91,63 % Antimon, 7,23 % Eisen, 0,82 % Schwefel und 0,32 % unlösliche Körper.

Das eisenhaltige Antimon wird zur Entfernung des Eisens einem Verschmelzen in Graphittiegeln mit reinem Schwefelantimon unterworfen. Das Eisen wird hierbei durch den Schwefel des Schwefelantimons gebunden und als Stein ausgeschieden, während eine äquivalente Menge Antimon frei wird. Um das Eisen soviel als möglich zu entfernen, wendet man einen Ueberschuss von Schwefelantimon an. Als Flussmittel setzt man Salz zu. Oefters ersetzt man dasselbe durch Sodasalz. Der Einsatz für einen Tiegel besteht aus 42 kg zerschlagenen Antimonkönigen, $3^1/_2$ bis 4 kg aus den Erzen ausgesaigertem Schwefelantimon und 2 kg Salz. Der Schmelzofen ist der nämliche wie zum Schmelzen der Erze. Die Masse wird zeitweise mit Hülfe eines Eisenstabes umgerührt. Das Schmelzen dauert gegen $1^1/_2$ Stunden. Nach Beendigung desselben werden Schlacke und Stein mit Hülfe eines eisernen Löffels abgeschöpft, worauf das Antimon in die gedachten conischen Formen aus Gusseisen gegossen wird. Der Stein und die Krätzen werden beim Erzschmelzen zugesetzt. Das

Digitized by Google

Antimon, „star bowls" genannt, enthält 99,53 % Antimon, 0,18 % Eisen und 0,16 % Schwefel. Den Schwefel, welcher von dem Ueberschuss des bei der Schmelzung zugesetzten Schwefelantimons herrührt, erkennt man an dem Vorhandensein kleiner, glänzender Flecken auf den krystallinischen Figuren, welche sich auf der Oberfläche des Gussstückes bilden.

Dieses Antimon bedarf zur Entfernung des Schwefels und zur Erzeugung des sog. Sterns auf den Gussstücken noch des Raffinirens. Dieser Prozess wird unter Zusatz eines geschmolzenen Gemenges von Pottasche und Schwefelantimon zu dem Metall gleichfalls in Graphittiegeln und in dem nämlichen Ofen ausgeführt wie das Verschmelzen der Erze und die Herstellung des eisenfreien Antimons. Der Einsatz beträgt 42 kg Antimon und eine entsprechende Menge (4 kg) des gedachten Zuschlages. Derselbe wird erst nach dem Einschmelzen des Antimons zugesetzt. Die Tiegel werden an den heissesten Stellen des Ofens unmittelbar neben den Feuerungen desselben aufgestellt. Nach dem Einschmelzen des Antimons und des Zuschlages wird die geschmolzene Masse einmal mit einer Eisenstange umgerührt und dann ausgegossen.

Der Brennstoffverbrauch eines Ofens der gedachten Art beträgt 22 t Steinkohlen pro Woche oder in der 12stündigen Schicht $1\frac{1}{2}$ t. Der Tiegelverbrauch beträgt 11 Stück, auf die t raffinirten Antimons berechnet. In 24 Stunden beträgt die Bedienung des Ofens 35 Mann, nämlich 1 Heizer an jeder Feuerung (2) in 12 Stunden (4 in 24 Stunden); 4 Ofenarbeiter an jeder Seite des Ofens in der 12stünd. Schicht (d. i. 16 in 24 St.); 2 Mann in der 12stünd. Schicht zur Reinigung des Metalls (4 in 24 St.); 2 Mann in der 12stünd. Schicht zum Zerbrechen des Metalls (4 in 24 St.); 1 Mann in der 12stünd. Schicht zur Herstellung der Beschickung (2 in 24 St.). Hierzu kommen noch in der Tagschicht 3 Hülfsarbeiter, 1 Schmied und 1 Kessel- und Maschinenwärter.

Der Antimonverlust bei dem gedachten Betriebe beträgt 10 % von dem im Erze enthaltenen Metall. Der grössere Theil desselben wird durch die Verflüchtigung von Antimon während des Schmelzens verursacht. Ein grosser Theil des verflüchtigten Antimons wird in den mit dem Ofen verbundenen Flugstaubcanälen aufgefangen. Der aufgefangene Flugstaub zeigt eine weisse Farbe und enthält 70 bis 72 % metallisches Antimon. Derselbe wird mit Kohle gemengt beim Erzschmelzen zugesetzt. Die Flugstaubcanäle werden vierteljährlich gereinigt.

Zu Magurka in Ungarn ist früher gleichfalls die Niederschlagsarbeit in Gefässöfen mit Tiegeln ausgeführt worden. Es wurden daselbst Einsätze von 9 bis 10 kg Schwefelantimon mit Eisen, Pottasche und Pfannenstein zweimal in Graphittiegeln geschmolzen.

Flammöfen sollen zu Linz, Schleiz und Alais (Frankreich) zur Anwendung gekommen sein. In diesen Oefen sind sehr erhebliche Antimonverluste durch Verflüchtigung nicht zu vermeiden. Sie müssen desshalb mit ausgedehnten Condensationsvorrichtungen zum Auffangen der metalli-

Digitized by Google

schen Dämpfe verbunden sein. Auch müssen sie eine sehr dichte Heerdsohle besitzen, um ein Durchsickern des dünnflüssigen Antimons zu verhüten. Sie sind am tiefsten Punkte mit einem Stich zum Abstechen der geschmolzenen Massen zu versehen. Betriebsergebnisse derartiger Oefen sind dem Verfasser nicht bekannt geworden. Jedenfalls arbeiten dieselben mit erheblich grösseren Antimonverlusten als die Gefässöfen.

Schachtöfen sind bei der Niederschlagsarbeit versuchsweise von Hering zur Verarbeitung der Saigerrückstände von der Herstellung des Antimonium crudum angewendet worden.

Hering ist, obwohl seine Versuche nicht bis zur Erreichung eines sicheren Ergebnisses fortgesetzt worden sind, trotz der ungünstigen Ergebnisse der von Anderen angestellten Versuche der Ansicht, dass sich die Niederschlagsarbeit in Schachtöfen ausführen lässt und um so günstiger ausfällt, je antimonreicher die Schmelzbeschickung ist.

Erzeugnisse von der Herstellung des Rohantimons.

Die Erzeugnisse von der Herstellung des Rohantimons sind Rohantimon und Schlacken.

Das Rohantimon ist noch nicht rein, sondern enthält noch eine Reihe von fremden Elementen, besonders Arsen, Eisen, Kupfer und Schwefel.

Die Zusammensetzung einiger Sorten von Rohantimon ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	1.	2.	3.	4.	5.
Sb	94,5	84	97,2	95	90,77
S	2	5	0,2	0,75	2
Fe	3	10	2,5	4	—
CO, Ni	—	—	—	—	1,50
Cu	—	—	—	—	5,73
As	0,25	1	0,1	0,25	—
Au	Spuren	—	—	—	—

1. und 2. ist in Flammöfen nach der Niederschlagsarbeit erzeugt. Nach Helmhacker. 3. und 4. ist in Schachtöfen durch Reduction oxydischer Erze hergestellt. 5. ist auf der Stefanshütte in Oberungarn aus durch Amalgamation entsilberter Fahlerzspeise hergestellt.

Das Rohantimon wird der Raffination unterworfen.

Die Schlacken von der Gewinnung des Rohantimons durch die Röst- und Reductionsarbeit bestehen hauptsächlich aus Silicaten, die der Niederschlagsarbeit aus Silicaten und Schwefelmetallen. Sie werden theils abgesetzt, theils als Zuschlag bei dem Verschmelzen der Antimonerze gegeben.

Digitized by Google

Gewinnung des Antimons aus antimonhaltigen Hüttenerzeugnissen.

Die bei der Gewinnung des Antimons fallenden antimonhaltigen Erzeugnisse sind Saigerrückstände, Stein, Schlacken, Raffinirschlacken und Flugstaub. Dieselben werden bei hinreichendem Antimongehalte bei den Schmelzarbeiten — die Saigerrückstände in manchen Fällen nach vorgängiger Röstung, der Flugstaub wohl nach vorgängigem Einbinden in Kalk — zugeschlagen. Die Saigerrückstände werden auch wohl für sich in Schachtöfen verschmolzen.

Auf Stefanshütte in Oberungarn wurde aus durch Amalgamation entsilberter Speise (vom Verschmelzen von Fahlerzen) durch Verschmelzen mit Kiesen in Schachtöfen Antimon gewonnen. Durch den Schwefelgehalt der Kiese wurde das Kupfer gebunden. Das erhaltene Rohantimon wurde der Raffination unterworfen.

Das Raffiniren des Antimons.

Das Rohantimon ist, wie dargelegt, gewöhnlich durch Schwefel, Arsen, Eisen, Kupfer und manchmal auch durch Blei verunreinigt.

Diese Verunreinigungen lassen sich bis auf das Blei theils durch Oxydations- und Verschlackungsmittel, theils durch Schwefelungsmittel, theils durch Chlorationsmittel entfernen.

Der Schwefel lässt sich durch Schmelzen mit Soda bzw. Pottasche sowie durch Schmelzen mit Antimonglas (Antimonoxysulfuret) entfernen.

Das Arsen lässt sich durch Soda bzw. Pottasche in arsensaures Natrium bzw. Kalium verwandeln und in dieser Gestalt entfernen. Kupfer und Eisen lassen sich durch Schwefelantimon, am besten unter gleichzeitigem Zusatz von Soda oder Pottasche oder durch Glaubersalz und Kohle in Schwefelmetalle verwandeln, welche mit Schwefelnatrium (aus dem Glaubersalz durch Kohle reducirt) und mit dem Natron der zugesetzten Soda bzw. dem Kali der zugesetzten Pottasche zu einer Schlacke zusammenschmelzen. Eisen lässt sich auch gut durch Antimonglas (Antimonoxysulfuret) entfernen.

Durch Chlornatrium, Carnallit oder Chlormagnesium lassen sich die fremden Metalle zum Theil als Chloride verflüchtigen bzw. verschlacken. Hierbei wird aber eine grosse Menge Antimon verflüchtigt, so dass dieses Verfahren im Grossen mit bedeutenden Metallverlusten verbunden ist.

Durch die gedachten Oxydations- und Schwefelungsmittel ist es nicht möglich, das Blei aus dem Antimon zu entfernen, weil aus Bleioxyd und Schwefelblei das Blei durch Antimon wieder ausgeschieden wird. Auch durch Chlorationsmittel lässt sich das Blei aus dem Antimon nur unter grossen Antimonverlusten und immer nur höchst unvollkommen abscheiden.

Mitscherlich machte den Vorschlag, das Blei vor der Abscheidung

Digitized by Google

des Antimons aus dem Schwefelantimon zu entfernen. Zu diesem Zwecke sollten 100 Th. des letzteren mit 4 Th. Eisen zusammengeschmolzen werden. Hierdurch sollte neben einem verhältnissmässig geringen Theile Antimon das gesammte Blei niedergeschlagen werden.

Am besten ist es hiernach, zur Antimongewinnung möglichst bleifreie Erze zu verwenden.

Wie schon erwähnt, wünscht man im Handel nur solches Antimon, welches auf der oberen Fläche des Gussstückes den sog. „Stern" in Gestalt von farrenkrautähnlichen Zeichnungen aufweist. Der Stern bildet sich nicht bei unreinem Antimon. Bei reinem Antimon erscheint er nicht wenn einzelne Theile des in die Formen gegossenen Antimons nicht mit Schlacke bedeckt sind, wenn die Schlacke früher erstarrt als das Antimon und wenn unzersetzte Soda oder Pottasche selbst in geringer Menge in unmittelbare Berührung mit der Oberfläche des Antimons kommen. Gussstücke, welche den Stern nicht zeigen, müssen, falls sie unrein sind, nochmals raffinirt, anderenfalls aber umgeschmolzen und unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln ausgegossen und erkalten gelassen werden.

Kleine Gussstücke zeigen nur einen einzigen grossen Stern, während grössere Gussstücke mehrere Sterne aufweisen und auch an den Seiten farrenkrautähnliche Zeichnungen besitzen.

Das Raffiniren wird entweder in Gefässöfen (Tiegeln) oder in Flammöfen ausgeführt. Gefässöfen erfordern verhältnissmässig viel Brennstoff. Für die Herstellung grösserer Mengen von raffinirtem Antimon wendet man Flammöfen an. Die Antimonverluste in den letzteren betragen 20 bis 30 %. Auf manchen Werken (England) schliesst sich das Raffiniren unmittelbar an die Herstellung des Rohantimons an.

Das Raffiniren in Gefässöfen.

Derartige Oefen standen bzw. stehen in Anwendung zu Septèmes in Frankreich, in England und zu Oakland in Californien.

Zu Septèmes standen 30 Tiegel in einem Flammofen mit ebener Sohle von der Gestalt einer der Länge nach durchgeschnittenen Tonne. Der Ofen war 2,1 m lang und an den beiden kurzen Seiten je 1,2 m, in der Mitte 1,5 m breit. Die Sohle lag 0,15 m unter der Feuerbrücke. Das Gewölbe des Heerdes befand sich 0,2 m über der Feuerbrücke, 0,5 m über der Mitte der Heerdsohle und 0,25 m über der Heerdsohle an der Fuchsseite. Der Rost war 1,5 m lang, 0,5 m breit und lag 0,4 m unter dem Gewölbe. Die Arbeitsöffnung lag an der vorderen langen Seite des Heerdes und war 0,5 m breit. Die aus feuerfestem Thon angefertigten Tiegel hielten 5 bis 6 Schmelzungen aus und erhielten einen Einsatz von je 22 kg Rohantimon. Als Zuschlag gab man 6 bis 8 kg eines Gemenges von Natriumsulfat und Natriumcarbonat, welchem etwas Kochsalz und

Digitized by Google

reines oxydirtes Antimonerz zugesetzt war. Das Schmelzen dauerte bei schwacher Rothglut des Ofens 6 Stunden, in welcher Zeit 200 bis 250 kg Steinkohlen verbraucht wurden.

In England geschieht das Raffiniren in Graphittiegeln in der oben (Seite 474) beschriebenen Art. Der Zuschlag zu dem zu reinigenden Antimon wird durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Pottasche und 2 Th. Antimonium crudum in einem Tiegel hergestellt. Auf 84 kg Antimon, welches von anhängender Schlacke und anhängendem Stein sorgfältig gereinigt sein muss, setzt man gegen 4 kg dieses Zuschlages. Nach dem Schmelzen werden Metall und Flussmittel in conische Formen ausgegossen. Beim Erkalten trennt sich das Flussmittel von dem Metall. Dasselbe wird mit einer kleinen Menge Pottasche von Neuem beim Raffiniren zugesetzt. Der Stern auf dem Metall erscheint nur, wenn die ganze Oberfläche desselben mit dem Flussmittel (0,0063 m hoch) bedeckt war. Das letztere wird von den Gussstücken durch Waschen derselben mit Wasser und Sand entfernt.

Das Raffiniren in Flammöfen.

Flammöfen standen bzw. stehen in Anwendung zu Milleschau in Böhmen, Banya in Ungarn, Siena, Oakland in Californien.

Ein Haupterforderniss der Flammöfen ist eine dichte Heerdsohle, welche von den schmelzenden Alkalien nicht zerfressen wird und das Antimon nicht durchdringen lässt. Am besten wird dieselbe in Blöcken von natürlichen feuerfesten Gesteinen, z. B. in Granit[1]), ausgehöhlt. Indessen dürfen nicht ganz frische Gesteine verwendet werden, sondern halb verwitterte mildere Gesteine. Stehen derartige Gesteine nicht zur Verfügung, so wendet man Heerde aus Schamottemehl und Thon an, welche in einen Eisenkasten eingestampft werden müssen.

Die Einrichtung des von Hering angegebenen, zu Milleschau in Böhmen mit Erfolg angewendeten Flammofens, welcher von Helmhacker[2]) besonders empfohlen wird, ist aus den Figuren 308, 309 und 310 ersichtlich.

Der Heerd ist in einem Granitblock g ausgehöhlt. Derselbe ruht, um ihn leicht in den Ofen herein- und aus demselben herausschieben zu können, auf 3 eisernen Walzen c, welche ihrerseits auf Flachschienen f aufliegen. Er stösst nur an der Arbeitsseite unmittelbar an die Ofenwand. In der Heerdsohle befindet sich eine Vertiefung (Tümpel) d, in welcher sich das Antimon ansammelt und ausgeschöpft wird. b ist die der Feuerbrücke gegenüberliegende Arbeitsöffnung. Da bei nur einer Arbeitsöffnung die Arbeiter zu sehr belästigt werden, so hat man dieselbe in der neuesten Zeit durch 2 an den langen Seiten des Ofens in der Nähe des Fuchses sich gegenüberliegende Arbeitsöffnungen ersetzt. Durch die eine derselben

[1]) B.- u. H.-Ztg. 1883, S. 1, 44, 145 u. 172.

[2]) B.- u. H.-Ztg. 1883, S. 1, 44, 145 u. 172.

Digitized by Google

wird die Schlacke abgezogen, während durch die andere das Rohantimon eingesetzt und das raffinirte Antimon ausgeschöpft wird. Die Feuerbrücke ist mit senkrechten Canälen a versehen, in welchen sich die durch einen horizontalen, mit Regulirungsschiebern versehenen Canal am Fusse derselben eintretende Luft zur vollständigen Verbrennung der auf dem Roste entwickelten Gase vorwärmt. C ist die mit einem Register versehene Esse.

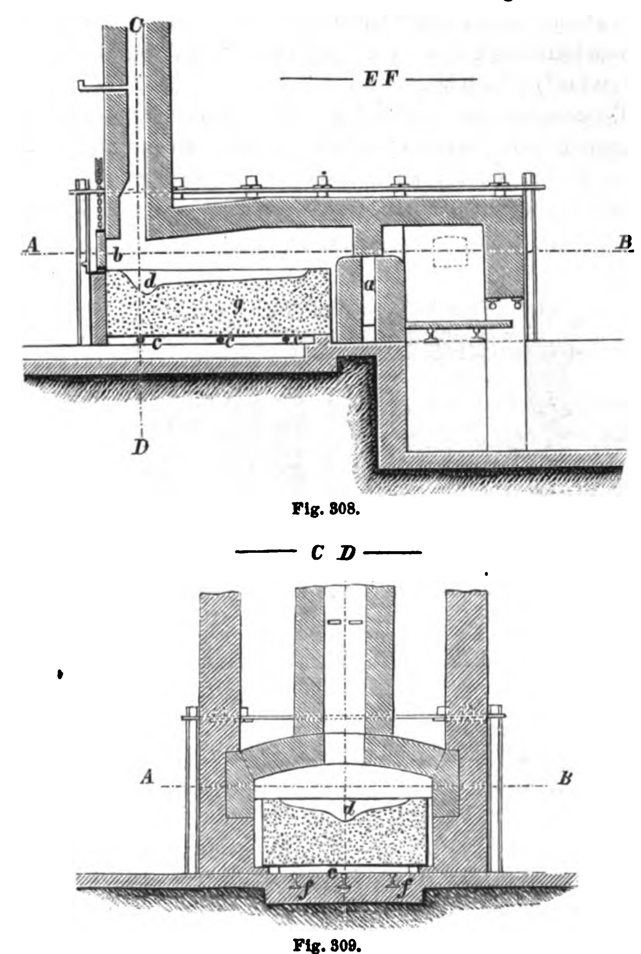


Fig. 308.

Fig. 309.

Der Einsatz in einen solchen Ofen beträgt 600 bis 700 kg Rohantimon ohne Zuschläge.

Der Ofen zu Banya in Ungarn hat einen Heerd aus feuerfestem Thon von 0,28 m Stärke, welcher in einen Eisenkasten eingestampft ist. Der Eisenkasten ist 4 m lang und 2,5 m breit. Der Einsatz beträgt 500 kg Rohantimon.

In dem gedachten Ofen zu Milleschau raffinirt man Antimon mit

Digitized by Google

grösseren Mengen von Verunreinigungen zuerst mit Soda und dann mit Antimonglas, während bei reineren Sorten Antimonglas allein verwendet wird. Das Antimonglas stellt man durch Zusammenschmelzen von antimonsaurem Antimonoxyd mit ausgesaigertem Schwefelantimon (Antimonium crudum) her. Das antimonsaure Antimonoxyd setzt sich an den heissesten Stellen der Esse in Krusten an und kann in dieser Gestalt zur Herstellung des Antimonglases verwendet werden.

Bei dem Raffiniren des unreinen Rohantimons verfährt man daselbst nach Helmhacker[1]) wie folgt.

Der Einsatz von 600 bis 700 kg wird rasch in den rothglühenden Ofen eingetragen und innerhalb einer Stunde eingeschmolzen. Sowohl während des Eintragens als auch während des Einschmelzens entweichen Dämpfe von Antimonoxyd und von Arseniger Säure. Zu dem noch

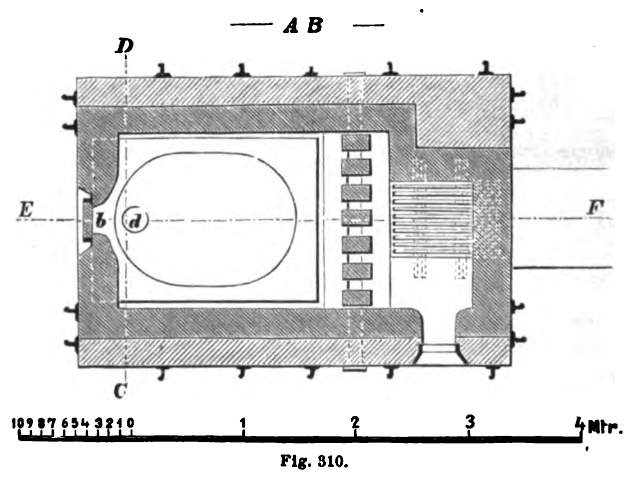


Fig. 310.

rauchenden geschmolzenen Rohmetall werden je nach der Reinheit desselben 3 bis 7% Soda (wohl mit Koksstaub oder Holzkohlenlösche) gesetzt, worauf zur Verflüssigung der Soda die Hitze bis zur Rothglut gesteigert wird.

Die Schlacke nimmt allmählich eine dickflüssige Beschaffenheit an. Nach Ablauf mehrerer (bis 3) Stunden, wenn die zuerst zahlreich auftretenden Blasen nur noch sehr langsam aus der Masse emporsteigen, wird die Schlacke vorsichtig durch die Arbeitsöffnung abgezogen. Zur Entfernung der noch in dem Metalle vorhandenen geringen Mengen von Eisen und Schwefel setzt man nun die Materialien zur Bildung des Antimonglases, Schwefelantimon und antimonsaures Antimonoxyd, zu. Auf je 100 kg Metall setzt man 3 kg gesaigertes Schwefelantimon und 1,5 kg antimonsaures Antimonoxyd. Nachdem diese Körper zusammengeschmolzen sind, fügt man noch 4,5 kg Pottasche oder Kaliumnatriumcarbonat zu.

---

[1]) l. c.

Digitized by Google

Die zusammengeschmolzenen Zuschläge müssen das Metallbad vollständig bedecken. Nach Ablauf einer Viertelstunde ist das Metall gereinigt und es kann nun zum Ausschöpfen desselben geschritten werden. Das Ausschöpfen geschieht mit Hülfe von eisernen Löffeln und erfordert besondere Vorsicht zur Erzielung des oben besprochenen Sterns auf der Oberfläche des Gussstückes. Zu diesem Zwecke müssen die Gussstücke mit einer mindestens 5 mm starken Schicht von Raffinirschlacke bedeckt sein. Auch dürfen die in die Formen gegossenen Massen während des Erstarrens keinerlei Erschütterung erleiden. Schliesslich darf, wie schon erwähnt, die Decke nicht vor dem Metalle erstarren und es dürfen nicht unzersetzte Carbonate der Alkalien mit dem letzteren in Berührung kommen.

Nach dem Erstarren des Metalles wird die über demselben befindliche Schlackendecke mit dem Hammer zerschlagen, worauf der Metallblock aus der Form entfernt wird.

In 24 Stunden werden in einem Ofen 3 Einsätze zu je 600 bis 700 kg Rohantimon raffinirt. Der Brennstoffaufwand in dieser Zeit beträgt 600 kg Steinkohle.

Die zuletzt erhaltene Schlacke, die sog. Sternschlacke, welche hauptsächlich aus Antimonglas besteht und 20 bis 60 % Antimon enthält, wird gewöhnlich noch einmal beim Raffiniren verwendet. Hat sie zu grosse Mengen von Verunreinigungen aufgenommen (Schwefelverbindungen von Eisen, Nickel, Oxyde des Eisens, Kieselerde), so wird sie, ebenso wie die zuerst gefallene Raffinirschlacke, beim Verschmelzen der Erze auf Antimon zugesetzt.

Der Antimonverlust beim Raffiniren wird sowohl durch Flugstaubbildung als auch durch Verschlackung hervorgerufen. Derselbe beträgt 20 bis 30 %. Der Flugstaub besteht hauptsächlich aus Antimonoxyd und antimonsaurem Antimonoxyd.

Die Kosten des Raffinirens für 100 kg Rohantimon werden auf $2^1/_2$ bis 3 Mark angegeben.

In Banya in Ungarn besteht der Einsatz für den besprochenen Ofen aus 450 kg reinerem (90 % Sb) und aus 50 kg unreinerem (74 % Sb) Rohantimon. Man schlägt zuerst 42 kg Natriumsulfat, 5 kg Holzkohlenpulver und 150 kg ungeröstetes Erz zu. Nach 10 Stunden ist die Schlacke abgezogen, und man schlägt nun noch zur Bildung der Sternschlacke 1 kg ungeröstetes und 6 kg geröstetes Antimonium crudum, sowie 3,40 kg Pottasche und 2,60 kg Soda zu.

Das so erhaltene raffinirte, mit einem Sterne versehene Antimon enthält an Verunreinigungen:

As	0,330 %
Fe	0,052 -
Ag	0,006 -
S	0,720 -

Digitized by Google

In Siena, wo das dargestellte Rohantimon verhältnissmässig rein ist, behandelte man 260 Einsätze im Gesammtgewichte von 52258 kg Rohantimon mit 12346 kg Kochsalz, 348 kg geröstetem Erz, 5690 kg Raffinirschlacken und erhielt 48831 kg raffinirtes Antimon. Das Ausbringen an raffinirtem Metall betrug 93,5 %.

Erzeugnisse des Raffinirens.

Die Erzeugnisse vom Raffiniren des Antimons sind raffinirtes Antimon und Raffinirschlacke. Die zur Bildung des Sterns erzeugte Schlacke führt den Namen „Sternschlacke“.

Die Zusammensetzung verschiedener Sorten von raffinirtem Antimon ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

No. 1 von Lipto Szt Miklos in Ungarn nach Hirzel. 2 und 3 aus Californien nach Booth, Garrett und Blair. 4, 5 und 6 von Submissionsproben für die Kaiserl. Werft in Wilhelmshaven nach Himly.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Antimon	98,27	98,34	99,081	98,98	98,81	98,87
Kupfer	0,54	0,021	0,052	0,01	0,02	0,02
Eisen	0,63	0,144	0,039	0,35	0,34	0,16
Blei	—	0,410	0,538	0,34	0,34	0,73
Arsen	—	1,008	0,036	0,09	0,36	0,09
Wismuth	0,36	—	—	—	—	—
Schwefel	—	0,064	0,254	0,23	0,12	0,11
Kobalt, Nickel	beide eingerechnet	0,013	Spuren	—	—	—

Die Raffinirschlacke, welche 20 bis 60 % Antimon enthält, besteht aus Natron, Schwefelnatrium-Schwefelantimon, Antimonoxyd, antimonsaurem Antimonoxyd, Eisenoxydul, Schwefeleisen, Arsensäure und verhältnissmässig geringen Mengen von Kieselsäure und Thonerde. Sie wird zur Ausgewinnung des Antimongehaltes beim Erzschmelzen zugeschlagen.

Die Sternschlacke, welche hauptsächlich aus Antimonglas besteht, wird beim Raffiniren zugesetzt, und, wenn sie zu unrein geworden ist, beim Erzschmelzen zugeschlagen.

2. Die Vorschläge für die Gewinnung des Antimons auf nassem Wege.

Für die Gewinnung des Antimons aus armen Erzen und Saigerrückständen von der Herstellung des Antimonium crudum sind mehrere Vorschläge gemacht worden, welche indess bis jetzt noch keine definitive Anwendung gefunden haben und auch wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten scheinen.

Digitized by Google

Als Lösungsmittel sind Salzsäure, Eisenchlorid und Alkalisulfide vorgeschlagen worden.

Hargreaves[1]) sowohl als auch Smith schlagen vor, die feingepulverten Erze in der Wärme mit Salzsäure zu behandeln und das Antimon aus der Lösung (nach vorgängiger Neutralisation derselben durch Kalk) durch Zink oder Eisen auszufällen. Der Niederschlag soll nach dem Auswaschen mit Chlorantimon, Salzsäure und Wasser in Tiegeln mit Pottasche eingeschmolzen werden.

Hering[2]) hat für Saigerrückstände gleichfalls Salzsäure als Lösungsmittel in Vorschlag gebracht. Das Antimon soll aus der Lösung entweder durch Wasser als basisches Chlorantimon oder durch den bei der Digestion der Saigerrückstände mit Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff als Schwefelantimon niedergeschlagen werden. Die gewonnenen Antimonverbindungen sollen als solche in den Handel gebracht werden.

Rud. Koepp & Co. (D.R.P. No. 66547, 12. 4. 1892) schlagen Eisenchlorid vor, welches das Schwefelantimon nach der Gleichung

$$3\,Fe_2Cl_6 + Sb_2S_3 = 6\,FeCl_2 + 2\,SbCl_3 + S_3$$

zerlegen und das Antimon in Lösung bringen soll.

E. W. Parnell und J. Simpson[3]) haben Alkalisulfide als Lösungsmittel vorgeschlagen.

3. Die Vorschläge für die Gewinnung des Antimons auf elektrometallurgischem Wege.

Obwohl Classen und Ludwig bereits 1885 eine Methode zur analytischen Bestimmung des Antimons mit Hülfe der Elektrolyse angegeben haben[4]), so hat eine Gewinnung desselben auf diesem Wege bisher noch nicht stattgefunden. Auch ist es fraglich, ob sich — die Ueberwindung aller technischen Schwierigkeiten vorausgesetzt — Antimon mit Vortheil auf diesem Wege gewinnen lassen wird.

Für die Gewinnung des Antimons aus Erzen hat Borchers[5]) auf Grund von ihm ausgeführter Versuche ein Verfahren mit Anwendung unlöslicher Anoden vorgeschlagen.

Derselbe wendet als Lösungsmittel Natriumsulfid an, welches das Schwefelantimon leicht in Lösung bringt, und scheidet durch den Strom aus der erhaltenen Lösung das Antimon aus. Die Zersetzung soll am besten verlaufen, wenn auf je 1 Atom Schwefel 1 Atom Natrium kommt,

---

[1]) Dingler, Bd. 203, S. 153.

[2]) Dingler, Bd. 230, S. 253.

[3]) Engl. Patent 11828 vom 1. Sept. 1884. Chem.-Ztg. 1885, S. 412.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 18, S. 1104.
Classen, Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse. Stuttgart 1886.

[5]) Elektro-Metallurgie S. 148, Braunschweig 1891.

Digitized by Google

d. i. auf jedes Molecül Antimontrisulfid (Sb_2S_3) drei Molecüle Natriumsulfid (Na_2S). Ein grösserer Schwefelgehalt bzw. ein geringerer Gehalt an Natrium veranlasst die Ausscheidung von Schwefel und ruft dadurch eine Störung des Prozesses hervor, während ein geringerer Gehalt an Schwefel bzw. ein grösserer Gehalt an Natrium eine Erhöhung des elektrischen Leitungswiderstandes herbeiführt.

Zu der Lösung, deren Concentration kalt 12° Bé. und heiss 9 bis 10° Bé. nicht übersteigen soll, werden 3 % Kochsalz gesetzt. Das letztere befördert die Abscheidung von gelöstem Schwefeleisen und vermindert den Leitungswiderstand der Flüssigkeit.

Als Zersetzungszellen sollen Gefässe aus Eisen angewendet werden. Dieselben sollen als Kathoden dienen. Sind die Gefässe viereckig, so werden zur Vergrösserung der Kathodenfläche Eisenplatten in dieselben eingehängt. Als Anoden dienen Bleiplatten. (Das Blei löst sich bei Gegenwart der Schwefelverbindungen im Elektrolyten nicht auf, auch wird dadurch die Entstehung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd an der Anode verhindert, da dasselbe im Entstehungsmomente reducirt wird.)

Die zur Zersetzung erforderliche Stromspannung für jede Zelle soll 2 bis 2 1/2 Volt bei einer Stromdichte von 40 bis 50 Ampère pro qm betragen.

Borchers ist der Ansicht, dass die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse wahrscheinlich die nachstehenden sind. Zuerst werden durch den Strom drei Molecüle Wasser zersetzt nach der Gleichung:

$$3\,H_2O = 6\,H + 3\,O.$$

An der Kathode soll die Zersetzung nach der Gleichung:

$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S + 6\,H = Sb_2 + 6\,NaHS$$

verlaufen, an der Anode nach der Gleichung:

$$6\,NaHS + 3\,O = 3\,H_2O + 3\,Na_2S_2.$$

In Folge der unvollkommenen Circulation des Elektrolyten treten noch anderweite Vorgänge bei der Elektrolyse ein, wie das Vorhandensein von Natriumhydrosulfid, Natriumdisulfid und Natriumhyposulfit, welche Körper sämmtlich von Borchers in den Zersetzungserzeugnissen der Elektrolyse quantitativ nachgewiesen wurden, darlegt. Borchers nimmt an, dass an den Berührungsstellen der Lösung mit der Anode Oxydationsvorgänge eintraten, ehe die an der Kathode entstandenen Zersetzungserzeugnisse zu der Anode hinübergelangen konnten.

Das Antimon wird je nach der Stromdichte als Pulver oder in der Gestalt glänzender Schuppen ausgeschieden. Es haftet theils an den Eisenplatten an, theils fällt es auf den Boden der Zersetzungszellen. Das an den Eisenplatten anhaftende Metall lässt sich mit Hülfe von Stahlbürsten entfernen.

Das erhaltene Antimon wird gewaschen, getrocknet und dann mit Antimonglas geschmolzen. Man erhält auf diese Weise ein sehr reines Metall.

Digitized by Google

Die von dem Antimon befreite Lösung soll auf Natriumhyposulfit verarbeitet werden.

Wie erwähnt, hat dieses Verfahren, welches auf der Anwendung unlöslicher Anoden beruht, eine practische Anwendung bis jetzt noch nicht erfahren.

Borchers (Elektrometallurgie 1896, S. 337) hat Apparate für die Antimongewinnung aus Erzen vorgeschlagen. —

Koepp will Schwefelantimon durch Eisenchlorid zersetzen, wobei das Antimon unter Bildung von Eisenchlorür und Ausscheidung von Schwefel in Lösung gehen soll nach der Gleichung:

$$2\,Fe_2Cl_6 + Sb_2S_3 = 2\,FeCl_2 + Sb_2Cl_4 + S_3.$$

Die Lösung soll bei 50° zwischen Bleiplatten elektrolysirt werden, wobei das Antimon an der Kathode ausgefällt wird, während sich an der Anode Eisenchlorid bildet. Die Stromdichte soll 40 Ampère/qm betragen. Ueber die Spannung am Bade sind Angaben nicht gemacht.

Siemens & Halske (D.R.P. No. 67973 v. 29. Juni 1892) bringen Schwefelantimon durch Behandlung mit Alkalisulfiden, Alkalisulfhydraten oder Polysulfureten der Alkalimetalle in Lösung und unterwerfen dieselbe der Elektrolyse.

Das fein gemahlene Erz wird mit der Lösung eines Alkalisulfhydrates, z. B. Natriumsulfhydrat ($NaHS$), ausgelaugt. Das in demselben enthaltene Schwefelantimon wird hierdurch unter Bildung eines Doppelsalzes nach der Gleichung:

$$Sb_2S_3 + 6\,NaHS = (Sb_2S_3 . 3\,Na_2S) + 3\,H_2S$$

in Lösung gebracht.

Die Lauge wird nun in die Kathodenabtheilungen eines Bades geführt, welches durch Diaphragmen in eine Reihe von Kathoden- und Anodenabtheilungen getrennt ist. Die Kathodenabtheilungen sind offen und enthalten Platten von Kupfer oder Antimon, während die Anodenabtheilungen gasdicht geschlossen sind und unlösliche Anoden aus Kohle oder Platin enthalten.

An den Kathoden wird das Doppelsalz des Antimon- und Natriumsulfids nach der Gleichung

$$(Sb_2S_3 . 3\,Na_2S) + 6\,H = 2\,Sb + 6\,NaHS$$

zerlegt. Man erhält hier also neben dem ausgeschiedenen Antimon eine Lauge, welche von Neuem als Lösungsmittel für Antimon benutzt werden kann. In den Anodenabtheilungen wird die Lösung eines Alkalichlorids ($NaCl$, KCl oder NH_4Cl) zerlegt. Das hierbei ausgeschiedene Chlor soll, falls in den ausgelaugten Erzrückständen Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Zink, Kobalt oder Nickel enthalten ist, diese Metalle als Chlorverbindungen in Lösung bringen. Aus der letzteren sollen diese Metalle durch den bei der Lösung des Schwefelantimons entwickelten Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Ist keins der gedachten Metalle im


Digitized by Google

Erzrückstände vorhanden, so kann das entwickelte Chlor anderweitig verwendet werden, z. B. für Bleichzwecke.

Dieses Verfahren soll sich für die Gewinnung des Antimons aus Erzen sowohl als auch aus Hüttenerzeugnissen eignen.

Eine Anwendung scheint dasselbe bisher nicht gefunden zu haben.

Die Verarbeitung von goldhaltigem Rohantimon auf Antimon und Gold hat kurze Zeit zu Lixa bei Oporto in Portugal in Anwendung gestanden, ist aber wegen zu hoher Kosten wieder aufgegeben worden[1]). Nach diesem Verfahren (Sanderson, Trennung von Antimon und Gold, D.R.P. No. 54219 vom 26. Februar 1890) dienen Platten des goldhaltigen Antimons als Anoden, während als Elektrolyt eine Antimonchloridlösung (erhalten durch Lösung von Antimonbutter (Antimonchlorür) in einer mit Salzsäure angesäuerten stark concentrirten Lauge von Kochsalz, Chlorkalium oder Chlorammonium) benutzt wird. Beim Durchleiten des Stromes durch die Anodenplatten werden dieselben allmählich aufgelöst. Das Antimon wird an den Kathoden (das Material derselben ist nicht angegeben) ausgeschieden, während das Gold sich in Pulverform auf dem Boden der Zersetzungszellen niederschlägt.

Trotz der Anwendung löslicher Anoden hat sich das Verfahren als zu theuer herausgestellt.

---

[1]) J. H. Vogel, Zeitschr. für angew. Chemie 1891, S. 327.

Digitized by Google

Arsen.

Physikalische Eigenschaften.

Das Arsen besitzt eine stahlgraue Farbe und zeigt auf dem frischen Bruch einen starken Glanz. Es ist sowohl im krystallinischen als auch im amorphen Zustande bekannt. Es krystallisirt im hexagonalen System und ist mit Tellur und Antimon isomorph. Die amorphe Modification bildet ein dunkelgraues Pulver, welches beim Erhitzen auf 370° in die krystallinische Modification übergeht. Die krystallinische Modification erhält man, wenn Arsendämpfe in einer Vorlage aufgefangen werden, deren Temperatur nur wenig von der Temperatur dieser Dämpfe abweicht. Die amorphe Modification erhält man beim Ueberführen von Arsendämpfen in eine gekühlte Vorlage, deren Temperatur erheblich niedriger ist als die Temperatur der Dämpfe, oder bei der Sublimation von Arsendämpfen, welche mit anderen Gasen (Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd) gemengt sind. Das krystallinische Arsen ist spröde und wenig hart. Geschmolzenes Arsen lässt sich vor dem Zerspringen unter dem Hammer etwas ausglätten.

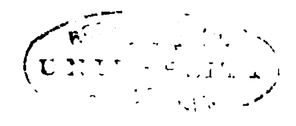
Das specifische Gewicht des krystallinischen Arsens ist bei 14° = 5,727, seine specifische Wärme 0,083. (Nach Wüllner und Bettendorf), während das specifische Gewicht der amorphen Modification 4,710 ist.

Unter hohem Druck lässt sich das Arsen in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei Dunkelrothglut verflüssigen[1]).

Bei 449 bis 450° (Conechy) verwandelt sich das Arsen in einen citronengelben Dampf, welcher starken Knoblauchgeruch besitzt. Es ist noch fraglich, ob dieser Geruch von dem Arsen oder von einer niedrigeren Oxydationsstufe desselben herrührt. Die Dämpfe des Arsens lassen sich sowohl in krystallinischer Form als auch, wie schon dargelegt, als Pulver verdichten.

---

1) Landolt und Mallet, Dingler, Bd. 205, S. 575.



Digitized by Google

Die chemischen Eigenschaften des Arsens und der für den Hüttenmann wichtigen Verbindungen desselben.

Das Arsen verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft nicht; in feuchter Luft dagegen verliert es Glanz und Farbe und verwandelt sich allmählich in Arsenige Säure. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Ausstossen eines weissen Rauches mit bläulich-weisser Flamme zu Arseniger Säure.

Von Salpetersäure wird das Arsen zu Arseniger Säure oxydirt.

Königswasser löst es leicht unter Bildung von Arseniger Säure und von Arsensäure.

Heisse concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entbindung von Schwefliger Säure, während es von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

Salzsäure greift das Arsen bei Ausschluss der Luft nicht an, während es bei Zutritt derselben unter Bildung einer entsprechenden Menge von Arsenchlorid nur schwach angegriffen wird.

Mit Chlor verbindet es sich schon in der Kälte lebhaft zu Chlorarsen.

Mit Schwefel verbindet es sich in der Hitze zu Schwefelarsen.

Wird Arsen mit Salpeter oder mit Kaliumchlorat zusammengeschmolzen, so tritt eine lebhafte Oxydation des Metalles ein und es entsteht Kaliumarseniat.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Arsen zwei Verbindungen, die Arsenige Säure und die Arsensäure, welche beide die Eigenschaften der Säuren besitzen. Sie sind von bei Weitem grösserer technischer Bedeutung als das Arsen selbst.

Die Arsenige Säure

oder das Arsenigsäureanhydrid (As_2O_3 oder As_4O_6) besitzt eine weisse Farbe und tritt sowohl krystallinisch als auch amorph auf.

Die krystallinische Modification ist dimorph, indem die Krystalle derselben theils dem regulären, theils dem rhombischen System angehören. Beim Erkalten einer heissen wässrigen oder noch besser einer salzsauren Lösung scheidet sie sich in Octaëdern aus, während sie aus mit Arseniger Säure gesättigter Kalilauge in rhombischen Prismen auskrystallisirt. In dieser letzteren Form erhält man sie auch durch Erhitzen von Arseniger Säure in geschlossenen Gefässen auf 300°. Sie bildet sich ferner aus der amorphen Modification bei längerem Liegen derselben.

Die amorphe Modification, das sog. amorphe Arsenglas, erhält man durch Sublimiren der krystallinischen Modification bei höherer Tempe-

Digitized by Google

ratur. Dieselbe stellt eine weisse durchscheinende Masse dar, welche bei längerem Liegen in die krystallinische Modification übergeht, wobei sie ihre Durchsichtigkeit verliert und ein porzellanartiges Ansehen annimmt.

Erhitzt man in einem senkrechten geschlossenen Rohre Arsenige Säure, so erhält man in dem unteren Theile des Rohres, welcher einer Temperatur von 400° ausgesetzt gewesen ist, amorphe Arsenige Säure, in dem mittleren Theile in rhombischen Prismen krystallisirte Arsenige Säure und in dem oberen Theile, welcher einer Temperatur von ungefähr 200° ausgesetzt war, in Octaëdern krystallisirte Arsenige Säure.

Die amorphe Modification löst sich leicht in Wasser und Alkohol, während die krystallinische Modification in diesen Flüssigkeiten schwerlöslich ist.

Die amorphe Modification schmilzt beim Erhitzen ohne Anwendung von Druck; die krystallinische Modification dagegen lässt sich beim Erhitzen nur bei Anwendung von Druck verflüssigen und geht hierbei in die amorphe Modification über.

Die Arsenige Säure verflüchtigt sich beim Erhitzen. Die Verdampfungstemperatur liegt nach Würtz bei 200°, nach Watt bei 218°, nach Wormley bei 190°. Die Verflüchtigung soll schon zwischen 100 und 150° eintreten, wenn mit der Säure auch das Lösungsmittel derselben verdampft.

Mit Kohlen erhitzt, wird die Arsenige Säure zu Arsen reducirt, welches letztere verdampft und als schwarzes glänzendes Sublimationsproduct erhalten wird.

Die Arsenige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel und wird als solches in ausgedehntem Maasse zum Entfärben bei der Glasfabrikation, zur Herstellung von Kupferfarben und zur Fabrikation des gelben Arsenglases benutzt.

Die Arsenige Säure verbindet sich nicht unmittelbar mit Sauerstoff, wohl aber wird sie durch kräftige Oxydationsmittel wie Königswasser, Chlor, Salpetersäure, Salpeter in die höhere Oxydationsstufe des Arsens, Arsensäureanhydrid, verwandelt.

Die Arsenige Säure findet ihre Hauptanwendung zur Herstellung der Arsensäure, welche letztere bei der Herstellung der Anilinfarben benutzt wird.

Die Arsensäure.

Die Arsensäure tritt sowohl als Anhydrid, As_2O_5, als auch in Verbindung mit Wasser und zwar als Arsensäure, H_3AsO_4, als Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$ und als Metarsensäure, $HAsO_3$, auf.

Das Arsensäure-Anhydrid ist eine weisse Masse, welche sich nur sehr wenig in Wasser löst, mit der Zeit aber sich mit demselben verbindet und dadurch löslich wird. Es schmilzt in der Rothglut und zerfällt in der Weissglut in Arsenige Säure und Sauerstoff.

Die Arsensäure des Handels (H_3AsO_4) stellt eine dickflüssige Masse dar. Dieselbe verwandelt sich beim Erhitzen auf 180° unter Abgabe von

Digitized by Google

Wasser in harte glänzende Krystalle von Pyroarsensäure ($H_4As_2O_7$). Die letztere verwandelt sich beim Erhitzen auf 200° in eine weisse, perlmutterglänzende Masse, welche aus Metarsensäure ($HAsO_3$) besteht.

Die gedachten Verbindungen besitzen eine analoge Zusammensetzung wie die betreffenden Verbindungen des Phosphors, welche auch isomorph mit den arsensauren Salzen sind. Die Pyroarsensäure und Metarsensäure sind in wässriger Lösung nicht beständig, wie es bei den entprechenden Säuren des Phosphors der Fall ist, sondern verwandeln sich im Wasser in gewöhnliche Arsensäure.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet das Arsen das Zweifach-Schwefelarsen (As_2S_2), das Dreifach-Schwefelarsen (As_2S_3) und das Fünffach-Schwefelarsen (As_2S_5).

Das Zweifach-Schwefelarsen oder Arsendisulfid (As_2S_2) findet sich in der Natur als Realgar. Eine Verbindung von annähernder Zusammensetzung ist das auf Hüttenwerken hergestellte rothe Arsenglas. Dasselbe wird zur Herstellung des sog. indischen Weissfeuers und in Verbindung mit Kalk in der Gerberei (zur Entfernung der Haare von den Thierhäuten) angewendet. Als Malerfarbe wird es gegenwärtig nur wenig mehr benutzt, während es früher als solche vielfache Verwendung fand.

Das Dreifach-Schwefelarsen oder Arsentrisulfid (As_2S_3) findet sich in der Natur als Auripigment oder Rauschgelb. Dasselbe erhält man künstlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von Arseniger Säure. Bei Luftabschluss erhitzt, schmilzt es zu einer gelbrothen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei 700° unzersetzt. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Arseniger Säure und Schwefliger Säure. In starker Salzsäure ist es unlöslich, während Schwefelantimon und Schwefelzinn sich in derselben auflösen. Es ist löslich in Alkalien und Carbonaten der Alkalimetalle, wobei arsenigsaures und sulfarsenigsaures Alkali entsteht. ($2As_2S_3 + 4KOH = KAsO_2 + 3KAsS_2 + 2H_2O$). Durch Säuren wird das Dreifach-Schwefelarsen aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden.

Das Dreifach-Schwefelarsen bildete früher eine geschätzte Malerfarbe, ist aber gegenwärtig als solche durch Chromgelb und Pikrinsäure verdrängt. Es findet noch in ähnlicher Weise Verwendung wie der Realgar.

Das Fünffach-Schwefelarsen oder Arsenpentasulfid (As_2S_5) lässt sich durch Zusammenschmelzen von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel sowie durch Behandlung von Natriumsulfarseniat (Na_3AsS_4) mit Säuren herstellen. Das Natriumsulfarseniat gewinnt man durch Behandlung von Dreifach-Schwefelarsen mit Natriumpolysulfid.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Mit Wasserstoff bildet das Arsen zwei Verbindungen, nämlich gasförmigen Arsenwasserstoff von der Formel AsH_3 und festen Arsenwasserstoff von der Formel As_4H_2.

Digitized by Google

Der gasförmige Arsenwasserstoff entsteht bei der Entwickelung von Wasserstoff aus arsenhaltigen Flüssigkeiten und ist ein sehr starkes Gift.

Der feste Arsenwasserstoff stellt eine braune Masse dar. Man stellt denselben durch Zersetzung von reinem Natriumarsenid mit Wasser dar.

Arsen und Chlor.

Das Arsenchlorid ($As\,Cl_3$) erhält man durch Verbrennen von gepulvertem Arsen in Chlorgas sowie als Destillat beim Erhitzen von Arseniger Säure mit Salzsäure. Dasselbe stellt eine ölartige farblose Flüssigkeit dar, welche an der Luft in der Form von weissen, sehr giftigen Dämpfen verdunstet.

Die Verbindungen des Arsens mit anderen Metallen.

Das Arsen verbindet sich mit einer Reihe von Metallen zu sog. Speisen. Diese Verbindungen besitzen nur geringe Aehnlichkeit mit den Legirungen; sie gleichen mehr den Verbindungen der Metalle mit einem nichtmetallischen Elemente (siehe Speisen: Allgem. Hüttenkunde, S. 10).

Die Arsenerze.

Das Arsen und die technisch-wichtigen Verbindungen desselben werden sowohl aus eigentlichen Arsenerzen als auch aus Kobalt- und Nickelerzen gewonnen.

Von den eigentlichen Arsenerzen sind das gediegene Arsen, der Ar- Arsenkies und der Arsenikalkies zu nennen. Die übrigen Arsenmineralien, Arsenikblüthe, Realgar und Auripigment, bilden wegen ihres beschränkten Vorkommens nicht den Gegenstand der selbstständigen Verarbeitung auf sog. Arsenikalien, sondern werden mit den eigentlichen Arsenerzen zusammen verhüttet.

Das gediegene Arsen, auch Scherbenkobalt, Fliegenstein oder Näpfchenkobalt genannt, enthält meistens geringe Mengen von Eisen, Kobalt, Nickel, Antimon, Silber und manchmal auch von Gold. Dasselbe kommt gewöhnlich mit Silber-, Blei-, Kobalt- und Nickelerzen zusammen vor und findet sich im Erzgebirge (Freiberg), im Harz (St. Andreasberg), in Ungarn (Kapnik), Norwegen (Kongsberg), Frankreich (St. Marie aux Mines und Allemont), England (Cornwall).

Der Arsenkies, auch Mispickel, Arsenikkies oder Arsenopyrit genannt, hat die Formel $FeS_2 + FeAs_2$ und enthält 46,1% Arsen, 19,6% Schwefel und 34,3% Eisen. Von dem letzteren Metalle ist öfters ein Theil (6 bis 9%) durch Kobalt ersetzt, in welchem Falle er als Kobalterz gilt. Zuweilen enthält er auch geringe Mengen von Silber und Gold. Er ist das am häufigsten vorkommende Arsenerz und findet sich im Erzgebirge, in Schlesien (Reichenstein), Ungarn, Steiermark, England (Cornwall und Devon), Schweden, Frankreich (Puy-de-Dôme und Haute-Loire), Canada

Digitized by Google

(Deloro). Er tritt häufig als Begleiter von Silber-, Nickel-, Kolbalt-, Zinn-, Blei- und Kupfererzen sowie von Pyrit auf.

Der Arsenikalkies oder das Arseneisen kommt derb als Löllingit und krystallisirt als Leukopyrit vor.

Der Löllingit hat die Formel Fe_2As_3 und enthält 66,8% Arsen, während der Leukopyrit die Formel $FeAs_2$ hat und 72,84% Arsen enthält. Er enthält manchmal geringe Mengen von Gold, wie zu Ribas in Spanien und zu Reichenstein in Schlesien. In dem Reichensteiner Arsenikalkies waren nach Güttler 0,0022 bis 0,0024% Gold enthalten.

Er findet sich seltener und in beschränkteren Mengen als der Arsenikkies z. B. in Schlesien (Reichenstein), Böhmen, Steiermark (Schladming), Kärnthen (Lölling bei Hüstenberg). Wie der Arsenikkies, so ist auch der Arsenikalkies häufig der Begleiter von Silber-, Kobalt-, Nickel-, Zinn-, Blei- und Kupfererzen sowie von Pyrit.

Die selten und stets in geringen Mengen vorkommenden Arsenmineralien: Arsenblüthe, Arsenit oder Arsenolyth (As_2O_3), Realgar (As_2S_2) und Auripigment, Operment oder Rauschgelb (As_2S_3) spielen bei der Gewinnung der Arsenikalien keine Rolle.

Von arsenhaltigen Kobalt- und Nickelerzen sind zu erwähnen: Glanzkobalt, Speisskobalt, Kobaltarsenkies, Weissnickelkies und Rothnickelkies.

Ausser aus den eigentlichen Arsenerzen und aus arsenhaltigen Kobalt- und Nickelerzen wird ein erheblicher Theil der Arsenikalien als Neben-Erzeugniss bei der Verarbeitung von Arsenikkies und Arsenikalkies enthaltenden Zinn-, Silber-, Blei- und Kupfererzen gewonnen.

Die hüttenmännische Gewinnung des Arsens und der Verbindungen desselben.

Auf den Hüttenwerken wird nicht nur metallisches Arsen gewonnen, sondern man stellt auf denselben auch Arsenige Säure und Schwefelarsen sowie Gemenge von Schwefelarsen mit Arseniger Säure her. Diese sämmtlichen Erzeugnisse, von welchen das Arsen eine verhältnissmässig geringe technische Bedeutung hat, werden mit dem Namen „Arsenikalien" bezeichnet.

Die Verarbeitung der Erze und Hütten-Erzeugnisse auf Arsenikalien geschieht auf trockenem Wege. Der nasse Weg ist nur für die Gewinnung von Arsenverbindungen aus Rückständen der Theerfarbenindustrie in Vorschlag gebracht worden. Der elektrometallurgische Weg ist für die Gewinnung des Arsens aus Schwefelarsen vorgeschlagen worden, aber bis jetzt nicht zur Einführung gelangt.

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

Digitized by Google

1. Die Gewinnung der Arsenikalien aus Erzen und Hüttenerzeugnissen.
2. Die Vorschläge zur Gewinnung von Arsenverbindungen aus den Rückständen der Theerfarbenindustrie.

I. Die Gewinnung der Arsenikalien aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen.

Wir haben hier zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Arsens.
2. Die Gewinnung der Arsenigen Säure.
3. Die Gewinnung des rothen Arsenglases oder Rothglases.
4. Die Gewinnung des gelben Arsenglases oder Gelbglases.

1. Die Gewinnung des Arsens.

A. Die Gewinnung des Arsens auf trockenem Wege.

Die Gewinnung des Arsens auf trockenem Wege geschieht gegenwärtig fast nur noch durch Erhitzen von Arsenkies und Arsenikalkies bei Luftabschluss. Früher wurde es auch durch Reduction von Arseniger Säure mit Hülfe von Kohle hergestellt. Diese Darstellungsweise ist aber aufgegeben worden, weil hierbei das Arsen zu einem sehr erheblichen Theile in der nicht erwünschten amorphen Modification erfolgte.

Wird Arsenkies ($FeAs_2 + FeS_2$) bei Luftabschluss erhitzt, so verflüchtigt sich ein Theil Arsen aus demselben und kann aufgefangen werden. Theoretisch ist der chemische Vorgang der nachstehende:

$$2\,FeAs_2 + 2\,FeS_2 = As_4 + 4\,FeS.$$

In Wirklichkeit bleibt aber ein sehr erheblicher Theil (bis zur Hälfte) Arsen im Rückstande.

Bei dem Erhitzen von Arsenikalkies ($FeAs_2$) unter Luftabschluss verflüchtigt sich gleichfalls Arsen unter Hinterlassung einer arsenärmeren Verbindung. Für den Vorgang bei der Zersetzung wird die Gleichung:

$$16\,FeAs_2 = 7\,As_4 + 4\,Fe_4As$$

angegeben. In Wirklichkeit bleiben aber auch hier grössere Mengen von Arsen im Rückstande.

Um das bei der Sublimation der gedachten Erze in den Rückständen verbliebene Arsen nicht zu verlieren, werden die Rückstände wohl noch einer oxydirenden Röstung in Flammöfen unterworfen, um das Arsen in Arsenige Säure zu verwandeln und als solche aufzufangen.

Da man das Arsen nur in der krystallinischen Modification zu gewinnen wünscht, so erfordert die Sublimation und besonders die Erhaltung der richtigen Temperatur der Vorlagen grosse Sorgfalt. Es ist indess nicht zu vermeiden, dass ein Theil des Arsens in der amorphen pulverförmigen

Digitized by Google

Modification erhalten wird. Dieses Arsen wird bei der Herstellung der Arsenikalien zugesetzt.

Die Ausführung des Sublimationsprozesses geschieht in Gefässöfen. Die Gefässe sind aus feuerfestem Thon hergestellt und besitzen die Gestalt von Röhren oder Krügen, welche zu zwei Reihen und zwar an jeder langen Seite des Rostes eine Reihe, in dem Ofen (Galeerenofen) liegen. Es lassen sich auch mehrere dieser Reihen von Krügen übereinander anbringen. An dem vorderen Ende der Krüge werden aus Thon hergestellte Vorlagen von cylindrischer Gestalt angebracht. Dieselben besitzen wohl an der Stirnseite Thüren aus Eisenblech zur Beobachtung des Ganges der Sublimation gegen Ende des Prozesses. Die Verbindungsstellen zwischen Sublimirgefässen und Vorlagen werden gut lutirt. Auch die Thüren der Vorlagen werden gut mit Thon gedichtet. Die Röhren erhalten zur Verhütung von Arsenverlusten durch Verdampfung äusserlich eine Glasur. Sie besitzen einen Durchmesser von 0,13 bis 0,18 m und bis 0,71 m Länge. Der Einsatz in eine Röhre beträgt einige Kilogramm Arsenkies. Um die Bildung von krystallinischem Arsen zu begünstigen, wird ein spiralförmig zusammengerolltes Eisenblech so in die Röhre gesteckt, dass es 10 cm in die Röhre und gleichfalls 10 cm in die an dieselbe angesetze Vorlage hineinragt. Das sich in dieser Röhre ansetzende Arsen hat die Form von glänzenden Krystallschuppen und zeigt eine graue Farbe.

Nachdem die Röhren oder Krüge gefüllt sind, wird das spiralförmig gebogene Eisenblech in dieselben hineingesteckt und mit Feuern begonnen. Die Vorlagen werden erst angesteckt, wenn sich Arsendämpfe zu zeigen beginnen. Sobald sich beim Oeffnen der Vorlagenthüren keine Arsendämpfe mehr zeigen, ist der Prozess beendigt. Wird Mispickel zur Herstellung des Arsens verwendet, so geht zu Anfang der Sublimation auch Schwefelarsen über, welches gleichfalls in der Vorlage aufgefangen wird (Freiberg). Durch Zusatz von Pottasche oder gebranntem Kalk zu dem Arsenkies lässt sich die Sublimation von Schwefelarsen verhindern.

Die Dauer des Prozesses beträgt (bei Einsätzen von einigen kg pro Röhre) je nach dem Arsengehalte des Materials 8 bis 12 Stunden.

Nach Beendigung des Prozesses wird die Vorlage abgenommen, worauf die Rückstände aus den Sublimirgefässen entfernt werden.

Das in die Vorlage hineinragende spiralförmige Eisenblech enthält das krystallinische Arsen, während sich an den kälteren Theilen der Vorlage vorwiegend die amorphe Modification des Arsens findet. Das gedachte Blech wird vorsichtig auseinandergerollt, um die an demselben abgesetzten Arsenlamellen, welche einen besonders lebhaften Glanz besitzen und direct in den Handel gehen, zu gewinnen. Diese Lamellen verlieren nach verhältnissmässig kurzer Zeit in Folge der Bildung eines schwachen Ueberzuges von Arsensuboxyd auf denselben ihren Glanz. Durch eine kochende Lösung von Kaliumbichromat, welcher eine geringe Menge Schwefelsäure beigefügt wird, lässt sich nach Boettger dieser Ueberzug leicht entfernen.

Digitized by Google

In Freiberg[1]) werden Erze mit 76% Arsenkies bzw. 35% Arsen in Galeerenöfen mit 26 Röhren, welche in 2 Reihen (7 unten an jeder Seite, 6 oben an jeder Seite) übereinander liegen, auf Arsen verarbeitet. Der Einsatz in die sämmtlichen Röhren eines Ofens beträgt 350 kg Erz mit 35% Arsen. Der Prozess dauert 10 bis 12 Stunden. Man erhält 75 kg Fliegenstein an dem gedachten aufgerollten Eisenblech und 12 kg Schwefelarsen in den Vorlagen. Die silberhaltigen Rückstände halten 3% Arsen zurück. Sie werden beim Schmelzen auf silberhaltiges Blei zugeschlagen, um ihren Silbergehalt zu gewinnen.

Das in den Vorlagen aufgefangene Schwefelarsen wird zur Herstellung von Rothglas benutzt.

Zu Reichenstein in Schlesien[2]) wird aus Arsenikalkies Arsen gewonnen. Der Ofen enthielt früher 26 glasirte Röhren von 0,68 bis 0,73 m Länge und 0,13 m Weite. Der ganze Ofen wurde mit 250 kg Arsenikalkies in Schlichform besetzt. Von dem ausgebrachten Arsen waren 90% im krystallinischen und 10% im amorphen Zustande. Die Rückstände, welche noch $^1/_3$ des Arsengehaltes der Erze enthielten, wurden auf Arsenige Säure verarbeitet.

Zu Ribas in Spanien hat früher eine Gewinnung von Arsen stattgefunden[3]). Der Ofen hatte daselbst 22 Röhren von je 0,71 m Länge und 0,18 m Weite. Der Gesammteinsatz desselben betrug 400 bis 475 kg Erz. Der Prozess dauerte 9 Stunden. Der Brennstoffverbrauch während dieser Zeit betrug 200 Stück Torf und 2,08 bis 3 hl Steinkohlen. Das Arsen verwendet man zur Herstellung von Schrot.

B. Die Gewinnung des Arsens auf elektrometallurgischem Wege.

Die Gewinnung des Arsens auf elektrometallurgischem Wege ist durch Siemens & Halske für Erze und Hüttenerzeugnisse vorgeschlagen worden, welche das Metall als Sulfid enthalten (D.R.P. No. 67973 vom 29. Juni 1892).

Das Sulfid soll durch Behandlung mit Alkalisulfiden, Sulfhydraten oder Polysulfureten der Alkalimetalle als Doppelsalz in Lösung gebracht werden, welche letztere der Elektrolyse unterworfen wird.

Die Lösung erfolgt durch Natriumsulfhydrat nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 6\,NaHS = (As_2S_3, 3\,Na_2S) + 3\,H_2S,$$

durch Kaliumsulfhydrat nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 6\,KHS = (As_2S_3, 3\,K_2S) + 3\,H_2S,$$

durch Ammoniumsulfhydrat nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 6\,NH_4SH = [As_2S_3, 3\,(NH_4)_2S] + 3\,H_2S.$$

---

[1]) Preuss. Zeitschr. Bd. 18. S. 189.

[2]) Kerl, Metallhüttenk. S. 506.

[3]) B.- u. H. Ztg. 1853. S. 764.

Digitized by Google

Aus diesen Laugen wird das Arsen in der nämlichen Weise abgeschieden, wie es bei dem Antimon Seite 485 dargelegt ist. Die Ausfällung durch den Strom erfolgt nach den Gleichungen:

$$(As_2 S_3, 3 Na_2 S) + 6 H = As_2 + 6 NaHS$$

beziehungsweise

$$(As_2 S_3, 3 K_2 S) + 6 H = As_2 + 6 KHS$$
$$[As_2 S_3, 3 (NH_4)_2 S] + 6 H = As_2 + 6 NH_4 HS.$$

In den Anodenabtheilungen werden Alkalichloride zersetzt, deren Chlor in den Erzrückständen enthaltene Metalle als Chlorverbindungen in Lösung bringen oder, falls derartige Metalle nicht vorhanden sind, zu Bleichzwecken benutzt werden soll.

Eine Anwendung hat dieses Verfahren bisher nicht gefunden. Die Aussicht auf Einführung desselben ist auch gering, da die eigentlichen Arsenerze Arseneisen und Arsen-Schwefeleisen sind, aus welchen sich das Arsen nicht ohne Weiteres als Schwefelverbindung ausziehen lässt.

2. Die Gewinnung der Arsenigen Säure.

Die Arsenige Säure wird durch die oxydirende Röstung von eigentlichen Arsenerzen sowohl als auch von arsenhaltigen Gold-, Silber-, Nickel-, Kobalt-, Blei-, Kupfer- und Zinnerzen gewonnen.

Die eigentlichen Arsenerze sind Mispickel, Arsenikalkies und Scherbenkobalt. Die übrigen Erze, besonders Zinn-, Kupfer- und Golderze, enthalten gewöhnlich grössere Mengen von diesen Arsenverbindungen, besonders von Mispickel.

Die bei Weitem grösste Menge der Arsenigen Säure wird zur Zeit in Cornwall und Devonshire in England aus Mispickel sowie aus mit Mispickel gemengten Kupfer- und Zinnerzen gewonnen. In Cornwall sind besonders die Gruben von Botallack, Levant, East Pool, South Crofty, Tincroft, Wheal Agar, Callington United, Danescombe und Drakewalls, in Devonshire Devon Great Consols und Gawton zu nennen.

Der Gang der Gewinnung der Arsenigen Säure ist der, dass durch oxydirende Röstung der arsenhaltigen Erze das Arsen in Arsenige Säure übergeführt und die letztere als Flugstaub in Kammern und Kanälen aufgefangen wird.

Der Flugstaub enthält in den meisten Fällen ausser Arseniger Säure noch fremde Körper und bedarf daher einer Reinigung durch Umsublimiren.

Die Arsenige Säure wird beim Umsublimiren in Krystallen oder als weisses Pulver erhalten und kommt zum grössten Theil als weisses Pulver (welches aus den Krystallen durch Mahlen derselben hergestellt wird) in den Handel.

Ein anderer kleinerer Theil derselben wird in geschmolzenen Massen als sog. „weisses Arsenglas“ oder „Weissglas“ in den Handel gebracht. Dasselbe wird aus der gereinigten Arsenigen Säure durch einen weiteren Sublimationsprozess bei höherer Temperatur hergestellt.

Digitized by Google

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

A. Die Gewinnung der rohen Arsenigen Säure.
B. Die Reinigung der rohen Arsenigen Säure.
C. Die Herstellung des weissen Arsenglases.

A. Die Gewinnung der rohen Arsenigen Säure.

Die chemischen Vorgänge bei der oxydirenden Röstung der Körper welche entweder selbstständig oder im Gemenge mit anderen Erzen das eigentliche Material für die Gewinnung der Arsenigen Säure liefern (Arsenikalkies, Arsenikkies, Scherbenkobalt), sind die nachstehenden.

Arsenikalkies ($FeAs_2$) entwickelt zuerst (bei Dunkelrothglut) Arsendämpfe und dann bei steigender Temperatur Dämpfe von Arseniger Säure, während das Eisen theils in Eisenoxyd, theils in arsensaures Eisenoxyd übergeführt wird. Das letztere bildet sich in verhältnissmässig geringer Menge.

Arsenikkies oder Mispickel ($FeS_2 + FeAs_2$) entwickelt vor dem Glühen Dämpfe von Schwefelarsen; in der Glühhitze wird er unter Entbindung von Schwefliger Säure und Arseniger Säure in ein Gemenge von Eisenoxyd, Eisensulfat und Eisen-Arseniat übergeführt.

Scherbenkobalt wird in Arsenige Säure verwandelt.

Die Ausführung der Röstung geschieht in Muffelöfen oder Flammöfen. In den ersteren ist der Brennstoffaufwand ein hoher, indess wird die Arsenige Säure weder durch Theile der Erzbeschickung noch durch Kohlentheilchen und Russ verunreinigt, welche letzteren Körper die Arsenige Säure beim Umsublimiren in metallisches Arsen verwandeln. Flammöfen heizt man zur Vermeidung dieser letzteren Uebelstände am besten mit Gas. Die Oefen müssen mit zweckmässig eingerichteten Flugstaubcanälen und Kammern zum Auffangen der Arsenigen Säure verbunden sein (Giftfänge). Die Canäle bzw. Kammern ordnet man im Interesse des bequemen Ausräumens in einer Ebene an. Bei Anwendung von Muffelöfen bedürfen die Canäle einer hinreichenden Kühlung, um den Zug in denselben aufrechtzuerhalten und die Bildung grösserer Krystalle von Arseniger Säure zu verhindern. Am besten stellt man die Canäle aus Bleiblech her, welches erforderlichen Falles durch Wasser berieselt werden kann. Die sog. Giftthürme, welche thurmförmige Gebäude mit übereinander angeordneten Canälen darstellten, werden wegen zu lebhaften Zuges und wegen der Schwierigkeit der Entleerung derselben gegenwärtig nicht mehr angewendet.

Die Einrichtung eines Muffelofens, wie er früher zu Reichenstein in Schlesien in Anwendung stand, ist aus der Figur 311 ersichtlich.

b ist die Muffel, deren Sohle 3,45 m lang und 2,2 m breit ist. c ist der Rost. Die Feuergase ziehen in 5 unter der Sohle der Muffel befindlichen Canälen l nach dem hinteren Theile des Ofens, fallen dann in den

Digitized by Google

Quercanal e und ziehen aus demselben an den beiden langen Seiten der Muffel hin durch die Canäle f in die Gabelesse g. Die in der Muffel entwickelte Arsenige Säure tritt durch den Canal d in ein System von Flugstaubcanälen. Die Oxydationsluft tritt durch die Oeffnungen i ein. Die Esse h dient zur Ableitung der an der Arbeitsöffnung z der Muffel austretenden Dämpfe. Die Rückstände von der Röstung werden nach Oeffnung des Schiebers k in den Canal t gezogen. Die Erze werden durch die Oeffnung a auf den Heerd aufgegeben.

Zu St. Andreasberg im Harz wurden früher 2,3 m lange, 0,5 m breite und 35 cm hohe Muffeln aus Gusseisen angewendet.

In Freiberg wendet man zur Röstung Flammöfen mit einer Sohle und je 2 Arbeitsöffnungen an jeder Seite des Heerdes an. Dieselben werden

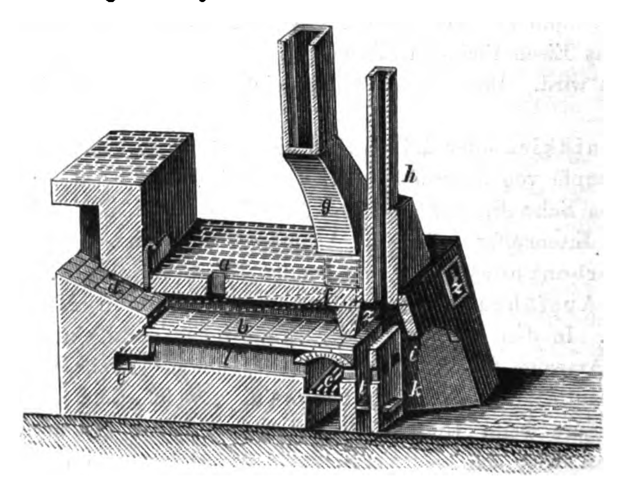


Fig. 311.

durch Generatorgas, welches aus Gaskoks hergestellt wird, geheizt. Der Heerd ist 4,6 m lang und 3,3 m breit.

In Cornwall und Devonshire, welche Länder zur Zeit die grösste Production an Arseniger Säure auf der Erde haben, röstet man die Erze (reinen Arsenkies sowie Zinn- und Kupfererze enthaltenden Arsenkies) theils in als Fortschaufelungsöfen eingerichteten Flammöfen, theils in Flammöfen mit rotirendem Heerde von Brunton, theils in Flammöfen mit rotirendem Cylinder von Oxland ab.

Die Fortschaufelungsöfen besitzen nur an der einen langen Seite Arbeitsöffnungen. Mit der anderen langen Seite sind sie zu je zweien zusammengekuppelt. Ein derartiger Doppelofen ist äusserlich 7,315 m lang und 4,876 m breit. Die Längsscheidewand zwischen beiden Oefen ist 0,457 m stark. Die lichte Breite des einzelnen Ofens beträgt 1,9 m, die lichte Länge 6,096 m, die grösste Höhe des Gewölbes über dem Heerde beträgt 0,406 m. Die Rostfeuerung für jeden Ofen ist 1,219 m lang und

Digitized by Google

0,609 m breit. Die obere Fläche der Feuerbrücke liegt 0,228 m über der Heerdsohle. Die Zahl der Arbeitsöffnungen jedes Ofens beträgt 5 bis 6. Das Erz wird durch einen Trichter an dem der Feuerbrücke gegenüberliegenden Ende des Ofens eingeführt und an der Feuerbrücke ausgezogen.

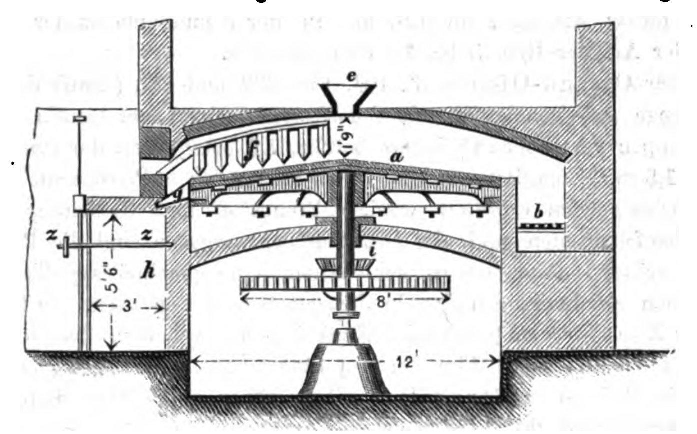


Fig. 312.

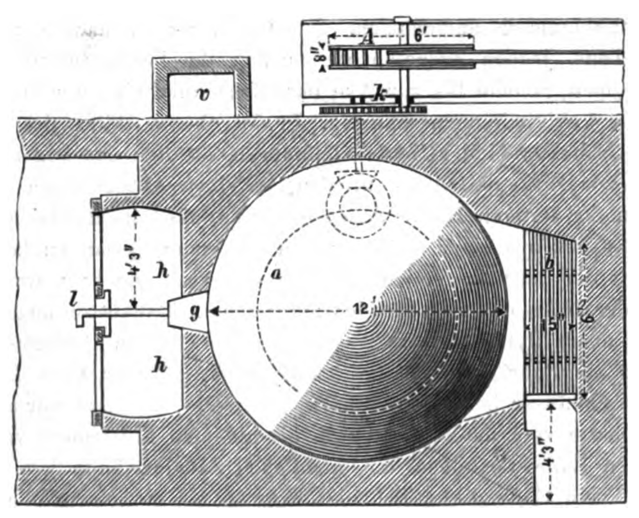


Fig. 313.

Die Einrichtung des Brunton-Ofens ist aus den Figuren 312 und 313 ersichtlich. a ist der auf einer stehenden Welle befestigte Heerd; b ist der Rost; e ist ein Fülltrichter zum Eintragen der Erze in die Erhitzungskammer; f ist ein feststehender Krähl, welcher bei der Drehung des Heerdes das Erz durchkrählt und allmählich von der Mitte des Heerdes nach der Austrageöffnung g schiebt, durch welche es je nach der Stellung

Digitized by Google

der Klappe z in einen der beiden Kühlräume h fällt. Das Fuchsloch, welches mit der Esse v in Verbindung steht, ist in den Figuren nicht sichtbar.

Der Durchmesser des Heerdes beträgt bei den gegenwärtig betriebenen Oefen dieser Art 4,57 bis 4,87 m. In der Stunde macht der Heerd je nach der Art der Erze 5 bis 10 Umdrehungen.

Der Oxland-Ofen ist S. 404, Fig. 282 und 283 (Zinn) dargestellt. Die Länge des geneigten, mit feuerfesten Steinen gefütterten und mit Längsrippen versehenen Cylinders beträgt 7,2 bis 9,14 m, der Durchmesser gegen 1,5 m. Zum Betriebe des Ofens sind 2 bis 3 Pferdekraft erforderlich. Dieser Ofen erfordert weniger Brennstoff und Bedienung als der Fortschaufelungsofen und der Brunton-Ofen, dagegen sind die Reparaturkosten grösser. Auch ist es schwieriger, eine gleichmässige Temperatur und einen gleichmässigen Zug in demselben zu unterhalten. In Folge des starken Zuges werden leicht feine Erztheilchen durch denselben fortgeführt und mit der Arsenigen Säure in den Flugstaubcanälen abgelagert.

Zu Deloro in Canada[1]) wurden früher goldhaltige Mispickel mit 42 % Arsen und 20 % Schwefel in zwei untereinander liegenden rotirenden Cylindern geröstet und die hierbei gebildete Arsenige Säure in Flugstaubkammern aufgefangen. Die Oefen waren nach dem Oxland-Typus gebaut, jedoch besassen sie anstatt der hervorstehenden Rippen 4 Diaphragmen, welche bis zur Axe des Ofens durchgingen und denselben dadurch in 4 Abtheilungen schieden. In der oberen Hälfte des Ofens besassen die Scheidewände keinerlei Oeffnungen, so dass das Erz auf seinem Wege bis zur Mitte des Ofens in den einzelnen Abtheilungen verbleiben musste; in der unteren Hälfte dagegen hatten die Scheidewände Schlitze, so dass das Erz aus einer Abtheilung in die andere gelangen konnte und hierbei mit der Luft in innige Berührung kam. Die Luft wurde durch einen in der Nähe des Schornsteins aufgestellten Exhaustor angesaugt.

Der obere Cylinder hatte 9 m Länge und 1,67 m Durchmesser. Er war durch ein Rohr mit dem unteren Cylinder, welcher 18 m Länge und 1,98 m Durchmesser besass, verbunden. Derselbe arbeitete nur mit Essenzug. Er hatte vom unteren Ende ab bis auf eine Entfernung von 1,21 m vom oberen Ende desselben die nämlichen Scheidewände wie der obere Cylinder; vom Ende dieser Scheidewände ab bis zu seinem oberen Ende waren Rippen vorhanden, welche indess nicht gerade verliefen, wie bei den sonstigen Oefen dieser Art, sondern spiralförmig. Die Hauptmenge des Arsens wurde in dem oberen Ofen entfernt.

Die in den Flugstaubkammern erhaltene Arsenige Säure wurde in Flammöfen umsublimirt.

Mit den sämmtlichen Röstöfen sind Canäle bzw. Kammern verbunden, in welchen die verflüchtigte Arsenige Säure als Flug-

---

[1]) Mineral Industry 1893, S. 34.

Digitized by Google

staub aufgefangen wird. Das Material dieser Vorrichtungen besteht aus Mauerwerk oder aus Bleiblech. Für reine Erze sind auch Kammern, deren Wände und Decke aus gegen das Rosten geschütztem Eisenblech hergestellt sind, vorgeschlagen worden[1]).

In diesen Kammern soll sich bei der Röstung reiner Erze reine Arsenige Säure in der Form des feinsten Pulvers niederschlagen.

Aus Figur 314 ist der Grundriss eines Canals zum Auffangen der Arsenigen Säure ersichtlich. v ist der Röstofen; k ist der zickzackförmige Canal, welcher in die Flugstaubkammer z mündet. Aus der letzteren gelangen die Gase in die Kammer y und dann in die Esse E. Die grösste Menge der Arsenigen Säure lagert sich in den Ecken des Canals ab. Die Wände des Canals stellt man in der Nähe des Ofens aus Mauerwerk, in einiger Entfernung vom Ofen aber am besten aus Bleiblech her.

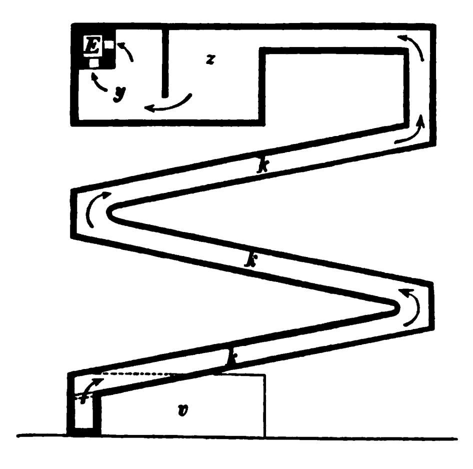


Fig. 314.

Die Einrichtung des früher angewendeten Giftthurmes ist aus der Figur 315 ersichtlich. Derselbe besteht aus einer Reihe über- und nebeneinander liegender Kammern, welche der Rauchstrom von der untersten Kammerreihe an nacheinander durchstreicht, wobei er an den Enden der einzelnen Kammern gebrochen wird und schliesslich aus der letzten Kammer in eine über derselben liegende Esse z tritt. Diese Vorrichtung ist nur bei genügender Abkühlung des Rauchs wirksam, kostspielig in der Herstellung und lässt sich nur schwierig reinigen, was bei der Giftigkeit der Arsenigen Säure schwer in das Gewicht fällt. Sie wird desshalb gegenwärtig nicht mehr angewendet.

In Cornwall und Devonshire findet das Niederschlagen der Arsenigen Säure in mit den Oefen durch 30 bis 60 m lange gerade Canäle verbundenen Zickzackcanälen aus Mauerwerk statt. Dieselben sind 1,5 bis 1,7 m

[1]) The Mineral Industry 1893, p. 35.

Digitized by Google

hoch, 0,91 bis 1,21 m weit und in einigen Fällen über 300 m lang. Aus denselben werden die nicht condensirten Gase und Dämpfe durch einige 60 m lange Canäle in Essen von 18 bis 36 m Höhe geführt. In Gawton beträgt die Gesammtlänge der Canäle zwischen Ofen und Essen nahezu eine englische Meile.

Beim Betriebe der verschiedenen Oefen ist darauf zu achten, dass weder Erzstaub noch kohlige Theile die Arsenige Säure verunreinigen. Man schliesst daher beim periodischen Beschicken und Entleeren der Oefen sowohl wie beim Durchkrählen der Röstmassen die Condensationsvorrichtungen (Giftfänge) von dem Ofen ab und setzt den letzteren für die

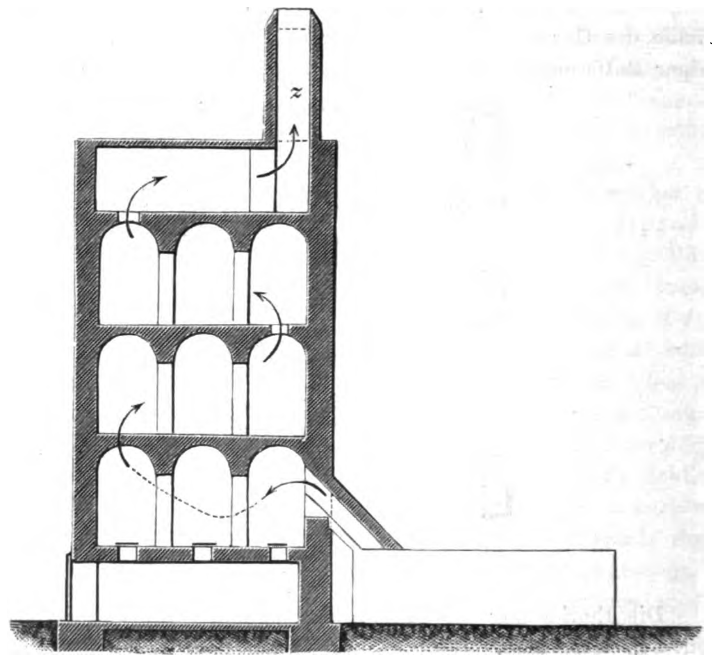


Fig. 315.

Zeit der Abschliessung mit einer Nebenesse in Verbindung. Durch kohlige Theile würde ein Theil der Arsenigen Säure beim Umsublimiren zu Arsen reducirt werden.

Die Temperatur soll so gehalten werden, dass sich nur die Arsenige Säure verflüchtigt. Die Röstpost wird bei den Krählöfen zeitweise vorsichtig durchgekrählt. Der Prozess ist beendigt, wenn das Flammen der Röstpost aufgehört hat. Das Ausräumen der Rückstände geschieht an der Feuerbrücke, nach welcher hin die Röstpost allmählich vorgeschoben wird. Die Dauer der Röstung hängt von dem Gehalte der Erze an Arsen, Schwefel und Eisen ab.

Die Arsenige Säure wird periodisch aus den Giftfängen entfernt.

Digitized by Google

In dem oben beschriebenen Muffeloffen zu **Reichenstein** in Schlesien wurden 400 bis 500 kg Arsenikalkies in Schlichform eingesetzt und in bis 105 mm hoher Schicht geröstet. Der Prozess dauerte 12 Stunden. Der Brennstoffverbrauch betrug 7 % Steinkohlen vom Gewichte der rohen Erze. Die Rückstände von der Röstung enthielten noch 3 bis 5 % Arsen und wurden zur Ausgewinnung ihres Goldgehaltes nach dem Verfahren von Plattner mit Chlor behandelt. Von der in den Giftfängen angesammelten Arsenigen Säure (Giftmehl) wurde ein Theil in den Handel gebracht, während der Rest auf Arsenglas verarbeitet wurde.

Zu **St. Andreasberg im Harz** wurde früher Scherbenkobalt mit 65 % As, 4½ % Pb und 0,5 % Ag in den oben erwähnten gusseisernen Muffeln in Einsätzen von 200 bis 300 kg bis 22 Stunden lang geröstet. Der Brennstoffverbrauch in dieser Zeit betrug 1,1 cbm Buchenholz. Das erhaltene Giftmehl wurde auf weisses Arsenglas verarbeitet. Die Rückstände (50—52 % vom Gewichte der Erze) enthielten 1 bis 2 % Silber und 12 bis 16 % Arsen. Sie wurden auf Silber verarbeitet.

Zu **Ribas in Spanien**[1]) wurden früher in einem Muffelofen in 24 Stunden 1000 kg Arsenkies mit 6,2 hl Steinkohlen geröstet, während in einem Flammofen mit Gasfeuerung in der nämlichen Zeit 3 t Erz mit 200 kg Koks abgeröstet wurden.

In **Freiberg**[2]) stellt man die Arsenige Säure sowohl aus bleihaltigen Arsenerzen mit einem verhältnissmässig geringen Gehalt an Arsen (bis 12 % herunter) als auch aus arsenhaltigem Flugstaub aus den Flugstaubcanälen der übrigen Röstöfen her. Die Verarbeitung dieses Materials geschieht in den oben beschriebenen Flammöfen mit Gasfeuerung. Als Brennstoff dienen Koks, welche eine russfreie Flamme erzeugen. Mit jedem Ofen steht ein Canal von 250 m Länge zum Auffangen der Arsenigen Säure in Verbindung. Die Arsenerze werden in Einsätzen von 600 bis 1100 kg je nach ihrem Arsengehalte 5 bis 8 Stunden lang geröstet. Die Rückstände, welche nur noch 1,5 bis 2 % Arsen enthalten, gehen zur Bleiarbeit.

Das dem Ofen zunächst abgelagerte graue Giftmehl wird durch Umsublimiren gereinigt. Das übrige Giftmehl wird theils in den Handel gebracht, theils auf weisses Arsenglas verarbeitet.

In **Cornwall** und **Devonshire** werden in einem der oben (S. 401) beschriebenen **doppelten Fortschaufelungsöfen** in 24 Stunden 8 bis 10 t Erz bei einem Steinkohlenverbrauch von 150 kg auf die t geröstetes Erz verarbeitet. Die Belegschaft eines Doppelofens besteht aus 6 Mann, welche 8stündige Schichten verfahren.

In einem der oben (S. 499) beschriebenen **Brunton-Oefen** werden bei 5 bis 10 Umdrehungen des Heerdes in der Stunde in 24 Stunden 4

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1853, S. 767.

[2]) Pr. Zeitschr., Bd. 18, S. 189.

bis 5 t Erz bei einem Verbrauche von 75 bis 100 kg Steinkohlen auf die t Erz abgeröstet. Der Ofen erfordert 1 Mann Bedienung in der 12stündigen Schicht.

In dem oben angeführten Oxland-Ofen werden in 24 Stunden 20 bis 25 t Erz mit 15 % Arsengehalt bei einem Steinkohlenverbrauch von 50 kg Kohle auf 1 t Erz abgeröstet. Zur Bedienung erfordert der Ofen in der 8stündigen Schicht 1 Mann und 1 Jungen.

B. Die Reinigung der rohen Arsenigen Säure.

Nur bei der Röstung reiner Erze erhält man eine reine Arsenige Säure, welche Handelswaare ist. In den meisten Fällen ist die Arsenige Säure durch fremde Körper (Erztheilchen, flüchtige Bestandtheile der Erze, Flugasche, Kohle) verunreinigt und bedarf daher einer Reinigung durch Umsublimiren.

Das Umsublimiren geschieht in Flammöfen mit Gas- oder Rostfeuerung. Die Gasfeuerung ist der Rostfeuerung vorzuziehen, weil die Arsenige Säure bei Anwendung derselben nicht durch Russ-, Asche- und Kohletheilchen verunreinigt wird. An die Flammöfen schliessen sich Flugstaubcanäle oder Kammern zum Auffangen der verflüchtigten Arsenigen Säure an.

In Freiberg, wo man verhältnissmässig unreinen Flugstaub verarbeitet, dient zur Herstellung der reinen Arsenigen Säure der oben beschriebene Flammofen mit Gasfeuerung. Der Flugstaub wird in Einsätzen von 600 kg 8 Stunden lang erhitzt, wodurch man 85 % von dem Arsengehalt desselben als Arsenige Säure in die Flugstaubcanäle treibt. Die Rückstände kommen zur Bleiarbeit. In 24 Stunden werden 500 bis 600 kg Koks verbraucht.

In Cornwall und Devonshire, wo die rohe Arsenige Säure aus den Flugstaubkammern gegen 70 % reines Arsenigsäure-Anhydrid enthält, wird das Umsublimiren in Flammöfen mit Rostfeuerung von der Einrichtung der oben angegebenen Flammöfen zum Rösten der Erze vorgenommen. Je zwei Oefen sind mit der einen langen Seite zu einem Doppelofen zusammengekuppelt. Die äussere Länge und Breite eines solchen Doppelofens beträgt 4,87 m. Die grösste Höhe des Gewölbes über dem Heerd beträgt 0,45 m; die Zahl der Arbeitsöffnungen an jeder langen Seite des Doppelofens beträgt 3. Als Brennstoff dient ein Gemenge aus gleichen Theilen von Koks und Anthracit. Die aus dem Ofen austretenden Gase und Dämpfe gelangen durch einen gegen 30 m langen Canal in 12 Zickzackkammern von je 2,13 m Höhe, 4,26 m Länge und 1,219 m Weite. In denselben machen sie einen Weg von 51 m. Aus der letzten Kammer treten die Dämpfe und Gase in die Esse. In dem zu den Zickzackkammern führenden Canal lagern sich die mitgerissenen fremden Körper ab, während in den Kammern selbst reine Arsenige Säure in Krystallen niedergeschlagen wird. Dieselbe wird in Mühlen, von der Einrichtung der Mehlmühlen, gemahlen und dann in hölzerne Fässer verpackt.

Digitized by Google

C. Die Herstellung des weissen Arsenglases.

Die Herstellung des „weissen Arsenglases“ oder „Weissglases“ ist ein Verdampfungsprozess, bei welchem die verflüchtigte Arsenige Säure sich bei einer so hohen Temperatur niederschlägt, dass dieselbe zusammenschmilzt.

Der Prozess wird in mit cylindrischen Aufsätzen versehenen Kesseln aus Gusseisen ausgeführt.

Ist die in Weissglas zu verwandelnde Arsenige Säure rein, so wird sie direct auf Weissglas verarbeitet (Glasmachen), andernfalls wird sie vorher in dem nämlichen Apparate auf gereinigte Arsenige Säure verarbeitet (Gröbemachen).

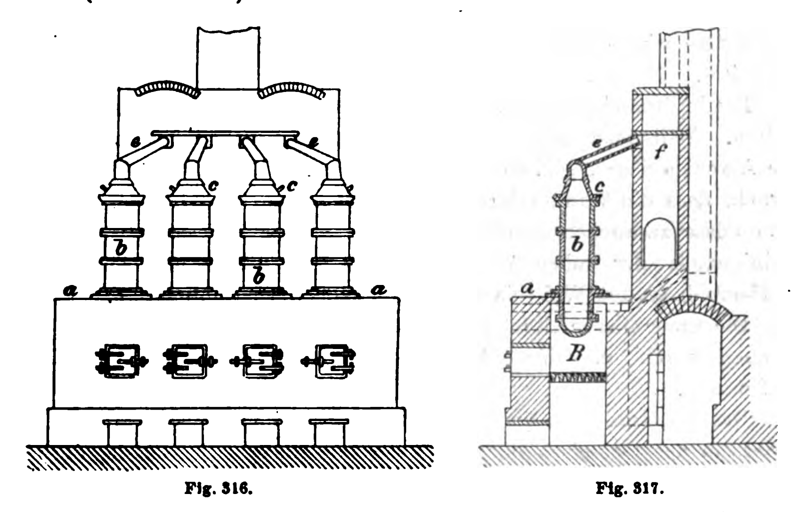


Fig. 316. Fig. 317.

Der Apparat ist ein durch Rostfeuerung erhitzter, mit cylindrischen Aufsätzen aus Gusseisen oder Eisenblech versehener Gusseisen-Kessel. Derselbe muss aus möglichst graphitfreiem Roheisen hergestellt werden, weil durch Graphit die Arsenige Säure zu Arsensuboxyd reducirt wird, welches dem Weissglas eine graue Farbe verleiht.

Die in dem Kessel verflüchtigte Arsenige Säure setzt sich an den Innenwänden der Aufsätze an. Der oberste Aufsatz trägt eine Blechhaube, welche durch ein Blechrohr mit einer Flugstaubkammer zum Auffangen der nicht verdichteten Arsenigen Säure verbunden ist.

Die Einrichtung des Apparates ist aus Figur 316 und 317 ersichtlich. B ist der Heizraum mit dem 0,89 m weiten Roste. a ist der in den Heizraum eingehängte gusseiserne Sublimirkessel, welcher 125 kg Giftmehl fasst. Derselbe ist 0,73 m tief und 0,58 m weit. Auf den Kessel sind die mit Handhaben versehenen Cylinder b aus Eisenblech aufgesetzt. Die Verbindungsstellen derselben werden mit einem Gemenge von Lehm, Haaren

Digitized by Google

und Blut lutirt. Auf den obersten Cylinder wird der Bleihut c gesetzt, welcher durch Blechrohre e mit den Flugstaubkammern f verbunden wird.

Im Falle der Verwendung unreiner Arseniger Säure geht dem Glasmachen ein Raffiniren derselben in dem nämlichen Apparate (Gröbemachen) voraus. Hierbei muss die Temperatur so gehalten werden, dass keine Sinterung der Arsenigen Säure im Kessel eintritt, da gesinterte Arsenige Säure nicht mehr übersublimirt. Man erhält bei Anwendung der richtigen Temperatur den grössten Theil der Arsenigen Säure an den Wänden der Aufsätze als ein lockeres zartes Sublimat. Der Rest derselben gelangt in der Flugstaubkammer zur Verdichtung. Die Sublimation ist beendigt, wenn sich ein durch eine verschliessbare Oeffnung der Haube in die letztere eingesteckter Eisendraht nicht mehr weiss beschlägt. In diesem Falle lässt man den Ofen erkalten und räumt das Sublimat aus. Das letztere wird durch das sog. Glasmachen oder Läutern auf Weissglas verarbeitet.

Die im Kessel verbliebenen Rückstände werden zum Erzrösten zurückgegeben. Will man aus roher Arseniger Säure sofort geschmolzene unreine Arsenige Säure, sog. Rohglas herstellen, so hält man die Temperatur so hoch, dass die verflüchtigte Arsenige Säure an den Cylinderwänden zu einem Glase zusammenschmilzt. Dasselbe ist von den mitgerissenen Verunreinigungen der rohen Arsenigen Säure grau gefärbt und bedarf daher zur Herstellung des Weissglases einer nochmaligen Sublimation.

Die graue Farbe des Glases kann sowohl durch metallisches Arsen als auch durch im Giftmehl enthaltene feine Schlichtheilchen hervorgerufen sein.

Das Glasmachen (die Herstellung des reinen Weissglases) geschieht in Kesseln aus Gusseisen mit Aufsätzen aus Eisenblech von der oben angegebenen Einrichtung. Die Temperatur wird hierbei so hoch gehalten, dass die Wände der Cylinder aus Eisenblech heiss werden, so dass die verflüchtigte Arsenige Säure an denselben zu einem Glase zusammenschmilzt. Ist die Temperatur zu hoch, so geht zu viel Arsenige Säure in die Flugstaubkammern über, ist sie zu niedrig, so bildet sich zu viel pulverförmige Arsenige Säure an den Wänden der Cylinder und macht das Glas unansehnlich. Die richtige Temperatur erkennt man daran, dass mit Hülfe eines Besens gegen die Cylinder gespritzte Wassertropfen am zweiten Cylinder unten zischen, am dritten Cylinder aber allmählich verdampfen.

Der Prozess ist auch hier beendigt, wenn ein in den Hut eingesteckter Eisendraht sich nicht mehr weiss beschlägt. Seine Dauer beträgt bei Einsätzen von 125 bis 150 kg 8 bis 12 Stunden.

Nach Beendigung desselben lässt man den Ofen erkalten (14 bis 16 Stunden) und entfernt dann das Weissglas, welches sich an den Wänden der Aufsätze als eine 26 bis 52 mm dicke Rinde angesetzt hat.

Dasselbe stellt die amorphe Modification der Arsenigen Säure dar und ist in frischem Zustande durchsichtig und glasglänzend mit musch-

Digitized by Google

ligem Bruch. Bei längerem Liegen geht es in die krystallinische Modification der Arsenigen Säure über, indem es porzellanartig wird und Wachsglanz annimmt.

In St. Andreasberg im Oberharz[1]) wurde früher unreines Giftmehl (rohe Arsenige Säure) in Einsätzen von 125 kg auf Rohglas verarbeitet, welches letztere in Einsätzen von 175 kg in Weissglas verwandelt wurde. Jeder Sublimationsprozess dauerte 8 bis 12 Stunden. Aus 100 G.-Th. Giftmehl erhielt man 89 Th. Arsenglas und 7 Th. Rückstände (mit 40 bis 60 % Arseniger Säure). Die noch fehlenden 4 Th. Giftmehl waren theils Verlust, theils pulverförmige Arsenige Säure. Zur Herstellung von 100 G.-Th. Arsenglas waren (bei beiden Prozessen) 1,19 cbm Holz erforderlich.

Zu Ribas in Spanien wurden 200 kg raffinirtes Giftmehl in 7 Stunden bei einem Brennstoffverbrauch von 67 kg Holz und 33 kg Steinkohlen in Weissglas verwandelt. Das Ausbringen an Weissglas betrug 96 %.

In Freiberg werden 125 bis 150 kg Giftmehl in 8 bis 12 Stunden bei einem Brennstoffaufwand von $^1/_2$ bis $^3/_4$ hl Steinkohlen in Arsenglas verwandelt. Das Ausbringen an Arsenglas beträgt daselbst 87,5 %. Die dortigen Kessel besitzen 54 cm Durchmesser und 47 cm Tiefe. Auf dieselben sind 3 Cylinder von 56 cm Durchmesser mit einer Gesammthöhe von 94 cm aufgesetzt. Der auf den obersten Cylinder aufgesetzte Hut zieht sich an seinem oberen Ende auf 14 cm Durchmesser zusammen und mündet mit dieser Weite in das Rohr, welches die Dämpfe in die Flugstaubkammer führt. In einem Kessel können bis 150 Einsätze verarbeitet werden.

Die Herstellung des rothen Arsenglases oder Rothglases.

Das Rothglas, auch Rubinschwefel, Arsenrubin, Rauschroth, Sandarach, Realgar genannt, stellt eine Verbindung von Schwefel mit Arsen dar, welche sich in der Zusammensetzung dem Realgar nähert. Dasselbe ist eine amorphe Masse von morgenrother bis hyacinthrother Farbe und pomeranzengelbem Strich.

Man stellt es durch Sublimiren eines Gemenges von Arsenkies und Schwefelkies oder von Arsenkies und Schwefel dar. In beiden Fällen entsteht es durch die Verbindung von Arsen und Schwefel, welche Körper bei der Sublimation ausgetrieben werden und sich im dampfförmigen Zustande vereinigen. Durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Arsen erhält man Verbindungen, welchen die gewünschte schöne Farbe abgeht. Auch durch Zusammenschmelzen von Arseniger Säure und Schwefel lässt sich kein Rothglas von der gewünschten Beschaffenheit herstellen.

Für die Herstellung eines guten Rothglases ist die Zusammensetzung der Beschickung nach den stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Schwefel und Arsen nicht maassgebend. Es ist vielmehr durch besondere Versuche

---

[1]) Kerl, Metallhüttenk. S. 518.

die beste Zusammensetzung der Beschickung für Rothglas von einer bestimmten Farbe zu ermitteln.

Der Prozess der Rothglasgewinnung wird in zwei getrennten Operationen ausgeführt. Man erhält nämlich durch die Sublimation ein ungleichartiges Erzeugniss (Rohglas), welchem der gewünschte Farbenton durch Zusammenschmelzen desselben mit Schwefel bzw. Arsen gegeben werden muss (Läutern).

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

A. Die Darstellung des Rohglases.

B. Die Verwandlung des Rohglases in Rothglas oder das Läutern des Rohglases.

Die Darstellung des Rohglases.

Dieselbe besteht in einem Sublimationsprozess in mit Röhren versehenen Gefässöfen.

Das Material für die Sublimation bildet, wie erwähnt, ein Gemenge von Schwelkies und Arsenkies oder von Schwefel und Arsenkies. Gewöhnlich verwendet man gleiche Theile von Schwefelkies und Arsenkies. In Freiberg geht ein Gemenge beider Körper von der gewünschten Zusammensetzung aus der Aufbereitung hervor, während es an anderen Orten besonders hergestellt werden muss.

Der Freiberger Sublimirofen enthält in drei Reihen zwölf Röhren aus Thon von je 1,4 m Länge, 12 cm Weite und 1,7 cm Wandstärke. Dieselben sind gegen die Stichflamme der beiden Feuerungen des Ofens durch unter ihnen angebrachte leere Röhren, sog. Protecteurs, geschützt. Der Einsatz wird an dem hinteren Ende der Röhren eingebracht. Dieselben werden daselbst durch eine Thonplatte verschlossen. Das vordere Ende der Röhren zieht sich nach der an dasselbe angesetzten Vorlage hin zusammen. Die letztere ist ein Kasten aus Eisenblech, welcher mit einer Oeffnung für den Austritt der bei der Sublimation entwickelten Wasserdämpfe sowie zur Beobachtung des Ganges der Sublimation versehen ist.

Das Gemenge von Schwefelkies und Arsenkies, welches in Freiberg der Sublimation unterworfen wird, enthält 10 bis 15 % Arsen und 30 bis 35 % Schwefel. Es führt geringe Mengen von Silber, welches aus den Sublimationsrückständen gewonnen wird. Der Einsatz eines Rohres, welches nur zu $^2/_3$ besetzt wird, beträgt 30 kg Beschickung. Die Beschickung wird auf Rothglut erhitzt. Der Prozess dauert 8 bis 12 Stunden. Nach Ablauf desselben werden die Rückstände ausgezogen. Dieselben enthalten noch $^1/_2$ % Arsen und 23—24 % Schwefel. Sie werden geröstet und dann bei der Herstellung von silberhaltigem Blei zugesetzt. Die Vorlagen werden erst nach der Verarbeitung von drei Einsätzen entleert. Der Inhalt derselben besteht aus compactem und aus pulverförmigem Rohglas. Das erstere wird dem Läuterprozesse übergeben, während das letztere beim Sublimiren zugesetzt wird. In 24 Stunden werden in einem Ofen 600

Digitized by Google

bis 700 kg Erz bei einem Brennstoffverbrauch von 400 bis 500 kg Steinkohlen verarbeitet. Zur Bedienung von 6 Oefen sind in der 8 stündigen Schicht insgesammt 4 Arbeiter erforderlich.

In Reichenstein wurden früher 250 kg Arsenikalkies und 39 kg Rohschwefel in glasirten Thonröhren, wie sie für die Herstellung des Arsens dienten, 6 bis 7 Stunden lang erhitzt. Man erhielt 75 kg Rohglas[1]).

Zu Ribas in Spanien[2]) wurde früher ein Gemenge gleicher Theile von Arsen- und Schwefelkies in Thonröhren 6 bis 7 Stunden lang der Sublimation unterworfen. Aus 400 kg Beschickung erhielt man bei einem Brennstoffaufwande von 100 kg Holz und 150 kg Steinkohlen 75 kg Rohglas.

Das Läutern des Rohglases.

Die Sublimation wird in der Regel derartig geführt, dass das Rohglas verhältnissmässig reich an Arsen und ärmer an Schwefel ausfällt. Es muss demselben daher zur Erzielung des richtigen Farbentones gewöhnlich noch Schwefel zugesetzt werden. Nur ausnahmsweise macht man das Rohglas ärmer an Arsen, so dass beim Läutern noch Arsen zugesetzt werden muss. Das Läutern geschieht in Pfannen oder Kesseln aus Gusseisen, welche am Boden mit einem Abflussrohr versehen sind. Das Rohglas wird in denselben bei schnell zur Rothglut gesteigerter Hitze eingeschmolzen und dann umgerührt. Die sich an der Oberfläche der geschmolzenen Massen ausscheidenden Verunreinigungen, die sog. Läuterschlacken, werden abgezogen, worauf mit einem eisernen Stabe die erforderlichen Mengen von Schwefel bzw. Arsen eingerührt werden. Sobald die Schmelze von einem Eisenstabe dünn abfliesst und nach dem Erkalten die erforderliche Farbe sowie eine hinreichende Dichtigkeit zeigt, wird die neugebildete Schlacke abgezogen und dann das geläuterte Glas in luftdicht verschliessbare, conische Formen aus Eisenblech abgestochen, nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen und schliesslich fein gemahlen.

Die Läuterschlacke wird auf Arsenige Säure verarbeitet.

In Freiberg werden gusseiserne Kessel von 418 mm Durchmesser und 575 mm Tiefe angewendet. Der Einsatz in dieselben beträgt 150 kg Rohglas und 18 bis 27 kg Schwefel. Der Prozess dauert 1 bis 2 Stunden. Das erhaltene Rothglas enthält 75 % Arsen und 25 % Schwefel. Das Mahlen desselben geschieht in Kugelmühlen.

Zu Reichenstein in Schlesien[3]) wurden früher 200 kg Rohglas mit 30 % Schwefel in Pfannen geschmolzen. Man erhielt hierbei 214 kg Rothglas.

Zu Ribas in Spanien[4]) wurden in 2 Stunden 200 kg Rohglas in eisernen Pfannen geläutert. Der Schwefelzusatz betrug 20 bis 25 kg.

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. 1871, S. 308.

[2]) Berg- u. H. Ztg. 1853, S. 774.

[3]) Fresenius l. c.

[4]) l. c.

Digitized by Google

Die Darstellung des gelben Arsenglases oder Gelbglases.

Das gelbe Arsenglas oder Gelbglas, auch Rauschgelb, Auripigment oder Operment genannt, stellt eine durch Schwefelarsen gelbgefärbte Arsenige Säure dar. Dasselbe ist hiernach in der Zusammensetzung wesentlich von dem natürlich vorkommenden Auripigment (As_2S_3) verschieden.

Man stellt dasselbe durch Sublimiren von Arseniger Säure und Schwefel dar. Der Schwefel wird hierbei in der für den gewünschten Farbenton erforderlichen Menge zugesetzt.

Die Sublimation erfolgt in den nämlichen (oben beschriebenen) Apparaten, in welchen die Herstellung des Weissglases geschieht. Die Temperatur wird in denselben so hoch gehalten, dass das Sublimat an den Innenwänden der cylindrischen Aufsätze zusammenschmilzt.

In Freiberg bringt man auf den Boden des Sublimirkessels 2 bis 4 kg Schwefel und breitet darüber 125 kg Arsenige Säure aus. Man erhitzt die Masse so lange, bis ein in den Hut eingesteckter Eisendraht keinen Beschlag mehr zeigt. Bei der Sublimation wird ein Theil der Arsenigen Säure durch den Schwefel unter Bildung von Schwefliger Säure zu Arsen reducirt, welches letztere sich mit einem weiteren Theile Schwefel zu Schwefelarsen verbindet. Ein geringer Theil Schwefel geht unverbunden in das Gelbglas über. Das Gelbglas findet sich an den Wänden des untersten Aufsatzes des Apparates als eine geschmolzene Masse von citronen- bis pomeranzengelber Farbe. In dem nächstoberen Aufsatze erhält man ein ungleichartiges (streifiges) Erzeugniss, welches umgeschmolzen wird. Ausserdem erhält man einen Theil des Sublimats in Gestalt eines gelben Pulvers, welches bei der Herstellung des Gelbglases in dem Sublimirkessel zugesetzt wird.

Aus 125 kg Arseniger Säure und 2 bis 4 kg Schwefel erhält man $^7/_8$ des Gesammtgewichtes dieser Körper an Gelbglas (Glas und Pulver).

In Reichenstein in Schlesien wurde früher zur Herstellung des Gelbglases Arsenige Säure mit einem Zusatze von 5 % Schwefel sublimirt.

Nach Buchner[1]) enthielten verschiedene Sorten von Gelbglas die nachstehenden Schwefelmengen: 1 (sehr durchscheinend und gestreift) 2,5 % S, entsprechend 6,4 % As_2S_3; 2 (doppeltraffinirt, intensiv gefärbt) 1,05 % S, entsprechend 2,68 % As_2S_3; 3 (minder intensiv gelb gefärbt) 1,34 % S, entsprechend 3,43 % As_2S_3. In diesen Gläsern war nicht der gesammte Schwefelgehalt chemisch gebunden, indem ein geringer Theil desselben bei der Behandlung mit Ammoniak zurückblieb.

Bei der Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff erhält man ein der Zusammensetzung des natürlichen Auripigments entsprechendes Schwefelarsen. Dasselbe ist indess zur Herstellung von gefärbten Arsengläsern wenig geeignet. (Man erhielt nach dem

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1871, S. 245.

Digitized by Google

Aussüssen und Zusammenschmelzen desselben in eisernen Retorten unter Gasdruck durch Sublimiren der geschmolzenen Masse ein unansehnliches, durch organische Körper dunkelgefärbtes Glas.) In Freiberg wird es nach dem Trocknen bei der Röstung der Erze in Kilns zugesetzt, um den Schwefel als Schweflige Säure für die Schwefelsäurefabrikation, das Arsen als Arsenige Säure zu gewinnen.

II. Die Gewinnung von Arsenverbindungen aus den Rückständen der Theerfarbenindustrie.

Es sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, das Arsen aus den Rückständen und Laugen von der Herstellung des Anilins, in welchen es sich hauptsächlich als arsensaurer und arsenigsaurer Kalk befindet, in dem Verbindungszustande der Arsenigen Säure oder der Arsensäure zu gewinnen. Die meisten Vorschläge laufen darauf hinaus, die Säuren des Arsens durch Glühen mit kohlehaltigen Körpern zu Metall zu reduciren und die Dämpfe des letzteren bei Luftzutritt zu Arseniger Säure zu verbrennen.

Winkler[1]) schlägt vor, die Fuchsinmutterlaugen zur Bildung von arsensaurem Natrium mit Soda zu übersättigen und dann in Pfannen abzudampfen, bis eine Krystallhaut auf der Oberfläche der Flüssigkeit erscheint. Die Lauge wird nun in Kästen mit gepulvertem Kalkstein und Steinkohlenpulver bis zur Bildung einer festen Masse zusammengerührt. Auf 100 kg Natriumarsenat setzt man 30 kg Kalkstein und 25 kg Steinkohlenpulver zu. Diese Körper sollen das Natriumarsenat bei dem nun folgenden Reductionsprozess zersetzen, da Kohle allein das Natriumarsenat nicht zerlegt. Das Gemenge wird in einem Muffelofen mit zwei Sohlen erhitzt. Auf der oberen Sohle findet eine Entwässerung desselben statt, während es auf der unteren Sohle in Rothglut gebracht wird und unter Bildung von Natriumcarbonat und Kalk Arsendämpfe entlässt. Die letzteren werden in Condensationsräume geleitet, in welchen sie durch zugeführte Luft zu Arseniger Säure verbrannt werden. Die Arsenige Säure wird in den Condensationsräumen aufgefangen.

Aus den Rückständen wird das Natriumcarbonat ausgelaugt und zum Uebersättigen der Laugen verwendet. Auch der Kalk kann wieder benutzt werden.

Nach anderen Vorschlägen (Rando & Co., Tabourin und Lemaire) sollen die Anilinrückstände nach vorgängigem Waschen und Trocknen mit Koks geglüht werden; das hierbei reducirte Arsen soll zu Arseniger Säure verbrannt werden, welche letztere in Condensationsräumen aufgefangen wird.

---

[1]) Verh. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1876, Heft 3, S. 211. Deutsche Industrie-Ztg. 1876, S. 333.

Digitized by Google

Bolley schlägt vor, zur Bildung von Chlorarsen die Rückstände mit concentrirter Salzsäure oder mit Kochsalz und Schwefelsäure zu erhitzen. Das sich verflüchtigende Chlorarsen soll mit Wasser verdünnt werden, um den grössten Theil des Arsens als Arsenige Säure auszuscheiden.

Stopp schlägt die Gewinnung des Arsens aus den Anilinrückständen als Arsensäure vor. Zu diesem Zwecke sollen dieselben mit Salzsäure digerirt werden, um das Arsen in Lösung zu bringen. Die letztere soll mit Soda gesättigt werden, worauf das Arsen durch Kalk ausgefällt wird. Der Niederschlag soll mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt werden, wobei der Kalk als Gyps niedergeschlagen wird, während die Arsensäure in der Flüssigkeit bleibt.

Dem Verfasser ist es nicht bekannt geworden, inwieweit die gedachten Verfahren zur practischen Ausführung gelangt sind.

Digitized by Google

Nickel.

Physikalische Eigenschaften.

Das Nickel besitzt eine nahezu silberweisse Farbe mit einem Stich in das Stahlgraue sowie einen starken Glanz.

Das specifische Gewicht des Nickels im gegossenen Zustande wird zu 8,35, im gewalzten Zustande zwischen 8,6 und 8,9 angegeben.

Bei grosser Härte und Politurfähigkeit ist es sehr dehnbar, so dass es sich leicht hämmern, walzen und zu Draht ziehen lässt. Man kann aus demselben Bleche von 0,02 mm Dicke und Draht von 0,01 mm Durchmesser herstellen.

Die Festigkeit des Nickels übertrifft diejenige des Eisens. Nach Deville riss ein Nickeldraht (mit 0,3 % Si und 0,1 % Cu) bei einer Belastung von 90 kg, während ein Eisendraht von gleicher Stärke schon bei 60 kg Belastung zerriss. Kollmann fand, dass die absolute Festigkeit und auch die Ausdehnung von Nickel mit $^1/_{20}$ % Magnesium aus der Fabrik von Fleitmann in Iserlohn ebenso gross war, wie die des Bessemer-Stahls von mittlerer Härte. Die Bruchbelastung ergab pro Quadratmillimeter 55 bis 65 kg bei 15 bis 21 % Verlängerung, während die Elasticitätsgrenze bei 38 kg lag.

Das Nickel wird vom Magnet angezogen und wird dann selbst magnetisch. Diese Eigenschaft soll es beim Erhitzen auf 350° verlieren.

Es ist in der Weissglut nicht nur für sich schweissbar, sondern lässt sich auch mit Eisen und gewissen Legirungen zusammenschweissen. Fleitmann in Iserlohn, welchem auf Grund dieser Eigenschaft die Herstellung der nickelplattirten Waaren zu verdanken ist, schweisst mit reinem oder eisenhaltigem Nickel Eisen und Stahl zusammen, und vereinigt das Nickel auch mit Legirungen von Kupfer und Nickel durch Schweissen mit Hülfe von Hämmern oder Walzen. Die Hauptbedingung für das Gelingen des Schweissens in diesen Fällen ist der vollständige Abschluss der Luft von den zusammenzuschweissenden Flächen, welchen Fleitmann mit den verschiedensten Mitteln erreicht.

Die Ausdehnung des Nickels durch die Wärme von 0 bis 100° beträgt nach Fizeau 0,001286.

Seine specifische Wärme ist = 0,1108.

Digitized by Google

Das Nickel ist strengflüssig. Es schmilzt nach älteren Angaben bei 1600°, nach den neueren Untersuchungen von Schertel dagegen zwischen 1392 und 1420°. Nach Knut Styffe (Oesterr. Zeitschr. 1894, S. 340) liegt sein Schmelzpunkt bei 1450° C.

Die Schwerschmelzigkeit des Metalles wird durch einen Gehalt desselben an Kohlenstoff vermindert.

Das geschmolzene Nickel hat die Eigenschaft, Kohlenoxyd zu absorbiren und dasselbe beim Erkalten wieder abzugeben. Auch die Legirungen des Nickels mit Kupfer besitzen diese Eigenschaft und zwar in um so höherem Maasse, je grösser der Gehalt derselben an Nickel und je höher die Temperatur beim Schmelzen ist. Das Kohlenoxyd kann auch beim Vorhandensein gewisser Körper in dem geschmolzenen Nickel (Kohlenstoff und Oxyde) durch Einwirkung derselben auf einander bei gewissen Temperaturen entwickelt werden. Das eingeschlossene Gas macht das Nickel porös und dadurch ungeeignet für das Walzen und Hämmern. Blasenfreies Nickel lässt sich nur unter Beobachtung besonderer weiter unten besprochener Vorsichtsmaassregeln erzeugen.

Das Nickel des Handels ist häufig durch fremde Körper verunreinigt, von welchen ein Theil schon in geringer Menge nachtheilig auf die gedachten guten Eigenschaften desselben einwirkt. Die schädlichsten Verunreinigungen sind Arsen, Schwefel, Nickeloxydul und Chlor.

Arsen in Mengen von 0,1 % macht das Nickel brüchig, so dass es nicht gewalzt werden kann.

Schwefel in Mengen von 0,1 % macht das Nickel ungeeignet zum Walzen. In Legirungen, z. B. im Argentan, ist nach den Erfahrungen auf der Berndorfer Nickelhütte bei Wien ein Nickelgehalt von dieser Höhe unschädlich.

Eisen soll die Walzbarkeit des Argentans verringern und sogar aufheben, wenn das zur Herstellung desselben verwendete Nickel 1 % Eisen enthielt.

Eisenreiche Nickellegirungen zeichnen sich, wie im Jahre 1890 entdeckt wurde, durch besondere Zähigkeit und Festigkeit aus. Das Nickel hat die Eigenschaft, die Elasticitätsgrenze und die Festigkeit des Eisens zu heben. Diese Legirungen finden Anwendung zur Herstellung von Panzerplatten, Geschützen und Waffen. Der Nickelgehalt derselben geht von 3 bis 27 %. Der Kohlenstoffgehalt der Legirungen beträgt gegen 0,06 %, der in Nickelstahl verwandelten Legirungen bis 0,4 %.

Kupfer giebt dem Nickel eine gelbe bis braunrothe Farbe, übt aber keinen schädlichen Einfluss auf die Eigenschaften desselben aus, so lange es nicht über das $1\frac{1}{2}$fache des Nickelgehaltes geht.

Kobalt erhöht die weisse Farbe des Nickels und wirkt bis zu einem Gehalte von 6 % nicht nachtheilig auf die Festigkeitseigenschaften desselben ein.

Ein höherer Gehalt soll das Nickel brüchig machen.

Digitized by Google

Kohlenstoff wird von geschmolzenem Nickel aufgenommen und scheint seine guten Eigenschaften, falls nicht gleichzeitig Oxyde vorhanden sind, nicht zu beeinflussen. Er macht das Nickel leichter schmelzbar, aber auch unter Umständen spröde. Eine Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem geschmolzenen Nickel in der Form von Graphit tritt nach Jungk[1]) besonders dann ein, wenn dasselbe Kobalt in grösserer Menge enthält. Durch Silicium wird der Kohlenstoff aus dem Nickel in der nämlichen Weise ausgeschieden wie aus dem Eisen. Nach Gard kann das gewöhnliche Nickel den grössten Theil seines Kohlenstoffgehaltes in der Form von Graphitblättchen ausgeschieden enthalten. Ein von demselben hergestelltes Nickel mit 2,1 % Kohlenstoff (wovon 2,03 % als Graphit vorhanden waren) erwies sich als stark magnetisch, weich und ziemlich dehnbar. Beim Ueberleiten von Sumpfgas über Nickel brachte er den Kohlenstoffgehalt in demselben, welcher wahrscheinlich chemisch gebunden war, auf 12 %. Boussingault erhielt bei höherer Temperatur im Cementationsofen ein Nickel, welches den Kohlenstoffgehalt von sehr hartem Stahl besass, aber die Eigenschaften des ursprünglichen Metalles im Wesentlichen beibehalten hatte. Hiernach scheint das Nickel nicht, wie das Eisen, durch Vermehrung seines Kohlenstoffgehaltes härtbar gemacht werden zu können. Wohl aber können nickelreiche Eisenlegirungen durch Vermehrung ihres Kohlenstoffgehaltes härtbar gemacht werden (Nickelstahl).

Nach Fleitmann nimmt das Nickel Cyan auf, welcher Körper das Metall brüchig machen soll.

Nach Ledebur nimmt das Nickel Nickeloxydul auf, welcher Körper die Festigkeit und Geschmeidigkeit des Metalles in der nämlichen Weise beeinträchtigt, wie das Kupferoxydul die des Kupfers. Nach demselben betrug der (vom Nickeloxydul herrührende) Sauerstoffgehalt des spröden, undehnbaren Gussnickels 0,304 %, während der des dehnbaren Nickels 0,084 % und der des gegossenen Neusilbers 0,061 % betrug.

Ein Gehalt des Nickels an Nickeloxydul verwandelt nach Ledebur den im Nickel vorhandenen Kohlenstoff in der Schmelzhitze in Kohlenoxyd, welches letztere, wie schon erwähnt, die Güsse undicht macht.

Das Nickel nimmt auch unter ähnlichen Umständen wie das Eisen (wenn es bei Gegenwart von Kieselsäure aus dem Oxyd durch Kohle bei sehr hoher Temperatur reducirt wird) Silicium auf. So fand Gard in einem derartigen Nickel neben 9,5 % Kohlenstoff 6,19 % Silicium. Das Silicium scheidet, wie beim Eisen, den Kohlenstoff des Nickels in der Gestalt von Graphit aus.

Das Silicium enthaltende Nickel hat die physikalischen Eigenschaften des grauen Roheisens.

Phosphor übt, wenn er unter drei Tausendtheilen im Nickel bleibt,

[1]) Dingler, Bd. 222, p. 94; 236, p. 480.

Digitized by Google

keinen nachtheiligen Einfluss auf die Eigenschaften desselben aus. Darüber hinaus macht er es härter und vermindert seine Hämmerbarkeit.

Chlor, welches sich in dem auf nassem Wege dargestellten Nickel bis 0,18 % findet, macht dasselbe zur Herstellung von walzbarem Neusilber ungeeignet.

Chemische Eigenschaften.

Das bei verhältnissmässig niedriger Temperatur durch Wasserstoff aus seinen Oxyden reducirte Nickel ist pyrophorisch. Das auf andere Weise hergestellte Nickel ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur weder in trockener noch in feuchter Luft. Auch der Kohlensäuregehalt der letzteren hat keinen Einfluss auf dasselbe. Beim Erhitzen an der Luft dagegen läuft es zuerst, ähnlich dem Stahl, in bunten Farben an und überzieht sich bei Rothglut mit einer grünlich-grauen Schicht von Nickeloxydul, welche bei fortgesetztem Erhitzen in dunkelgrünes Oxyduloxyd (Hammerschlag) übergeht. Im Sauerstoff verbrennt es wie das Eisen zu Nickeloxydul.

Den Wasserdampf zersetzt das Nickel in der Glühhitze sehr langsam, indem es durch den frei gewordenen Sauerstoff desselben in krystallisirtes olivengrünes Nickeloxydul verwandelt wird.

Durch kalte Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur sehr wenig angegriffen.

Verdünnte Salpetersäure sowie Königswasser löst es leicht auf; concentrirte Salpetersäure dagegen macht es, ähnlich wie das Eisen, passiv. Als Ursache dieses letzteren Umstandes nimmt man die Bildung einer Schicht von Nickeloxyduloxyd an.

Schmelzende Alkalien greifen das Nickel nur sehr wenig an. Man wendet es daher wohl zur Herstellung von Schmelztiegeln für Laboratorien an.

Die für die Gewinnung des Nickels wichtigen chemischen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles.

Die Oxyde des Nickels.

Es sind zwei Oxyde des Nickels, sowie die entsprechenden Hydrate derselben bekannt, nämlich das Nickeloxydul (NiO) und das Nickeloxyd (Ni_2O_3).

Das Nickeloxydul, NiO,

besitzt eine grüne Farbe. Es bildet sich beim Erhitzen von Nickel in Sauerstoff, in Luft und in Wasserdampf sowie beim oxydirenden Rösten von Schwefelnickel und Arsennickel, ferner beim Glühen des Hydroxyduls $Ni(OH)_2$ und des Nickelsulfats.

Digitized by Google

Durch Kohle sowohl wie durch Kohlenoxydgas wird das Nickeloxydul in starker Rothglut zu Metall reducirt, ohne dass letzteres schmilzt.

Durch Wasserstoff wird pulverförmiges Nickeloxydul schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (230°) zu Metall reducirt, welches, wie erwähnt, pyrophorisch ist.

Aus Gemengen von Nickeloxydul und Eisenoxyd wird das Nickel durch Kohle und Kohlenoxyd vor dem Eisen zu Metall reducirt.

Mit Kieselsäure verbindet es sich zu Silicaten.

Während beim Erhitzen von Kupferoxydul mit Schwefelkupfer in entsprechendem Verhältnisse das gesammte Kupfer unter Entwickelung von Schwefliger Säure ausgeschieden wird, tritt beim Erhitzen von Nickeloxydul mit Schwefelnickel keinerlei Reaction ein.

Wird Nickeloxydul mit Arseneisen oder Schwefeleisen erhitzt, so entsteht Eisenoxydul und Arsennickel bzw. Schwefelnickel. Das Eisenoxydul bildet bei Anwesenheit von Kieselsäure mit der letzteren ein Eisensilicat.

Nickeloxydul und Schwefelkupfer wirken nicht aufeinander ein.

In Säuren löst sich das Nickeloxydul auf. Durch Schwefelsäure wird es in Nickelsulfat, durch Salzsäure in Nickelchlorür verwandelt.

Das Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$

erhält man durch Fällen von Nickelsalzlösungen mit löslichen Oxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle. Dasselbe stellt ein hellgrünes Pulver dar, welches beim Glühen in Nickeloxydul übergeht.

Die sämmtlichen Nickelsalze leiten sich vom Oxydul ab.

Das Nickeloxyd, Ni_2O_3,

besitzt eine schwarze Farbe. Dasselbe erhält man durch schwaches Erhitzen des kohlensauren oder salpetersauren Nickeloxyduls. Dasselbe lässt sich ebenso wie das Nickeloxydul zu Nickel reduciren. Auf Schwefelnickel wirkt es ebenso wenig ein wie das Nickeloxydul. Es sind keine dem Nickeloxyd entsprechenden Salze bekannt.

In Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich (unter Bildung der betreffenden Oxydulsalze) unter Abgabe von Sauerstoff, in Salzsäure unter Freiwerden von Chlor (als Nickelchlorür) und in Ammoniak unter Entwickelung von Stickstoff auf.

Das Hydrat des Nickeloxyds erhält man durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Nickeloxydulhydrat mit Chlor.

Einfach-Schwefelnickel, NiS,

findet sich in der Natur als Millerit oder Haarkies. Man erhält dasselbe als eine spröde Masse von speisgelber Farbe durch Erhitzen von Nickel mit Schwefel. Als Pulver erhält man es mit metallischem Nickel gemengt durch Glühen von Nickelsulfat mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff.

Digitized by Google

Im wasserhaltigen Zustande entsteht es als braunschwarzer Niederschlag beim Zusatz von Schwefelalkalien zu Nickelsalzen. Derselbe ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Im Ueberschusse von Schwefelalkalien löst er sich in geringem Maasse mit brauner Farbe auf.

Das Schwefelnickel wird durch Kupfer unter Abscheidung von metallischem Nickel zerlegt nach den Gleichungen:

$$NiS + 2\,Cu = Cu_2S + Ni,$$
$$2\,NiS + 2\,Cu = Cu_2S + NiS + Ni.$$

Wird Schwefelnickel an der Luft oxydirend geröstet, so entweicht ein Theil des Schwefels als Schweflige Säure, während das Nickel oxydirt wird. Ein anderer Theil der entwickelten Schwefligen Säure verwandelt sich in Schwefelsäure und bildet Nickelsulfat. Durch starkes Erhitzen wird das letztere in Nickeloxydul und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Bei hinreichend lange fortgesetzter Röstung und Anwendung der erforderlichen Temperatur erhält man Nickeloxydul, andernfalls Gemenge von Nickeloxydul, Nickelsulfat und unzersetztem Schwefelnickel.

Unterwirft man Verbindungen oder Gemenge von Schwefelnickel und Schwefeleisen der oxydirenden Röstung, so erhält man bei geeigneter Röstung ein Gemenge von Nickeloxydul und Eisenoxyd. Bei Anwesenheit hinreichender Mengen von Schwefel kann die Röstung bei der grossen Beständigkeit des Nickelsulfats auch so geleitet werden, dass der grössere Theil des Nickels als Nickelsulfat, des Eisens als Eisenoxyd erhalten wird. Unterbricht man die Röstung vor der Entfernung des Schwefels, so erhält man ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und Schwefelverbindungen des Nickels und Eisens.

Unterwirft man Verbindungen oder Gemenge von Schwefelnickel und Schwefelkupfer der oxydirenden Röstung, so erhält man bei geeigneter Leitung der Röstung ein Gemenge von Nickeloxydul und Kupferoxyd. Unterbricht man die Röstung vor der Entfernung des Schwefels, so erhält man ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und Schwefelverbindungen des Nickels und Kupfers. Da das Nickelsulfat sich bei höherer Temperatur zersetzt als das Kupfersulfat, so kann, wenn eine hinreichende Menge von Schwefel zur Bildung von Sulfaten vorhanden ist, die Röstung auch so geleitet werden, dass ein grosser Theil des Nickels in Sulfat, das Kupfer zum grösseren Theile in Oxyd übergeführt wird.

Röstet man Verbindungen oder Gemenge von Schwefelnickel, Schwefeleisen und Schwefelkupfer oxydirend, so erhält man bei hinreichend lange fortgesetzter Röstung und bei Anwendnng der erforderlichen Temperatur ein Gemenge von Nickeloxydul, Kupferoxyd und Eisenoxyd. Unterbricht man die Röstung vor der Entfernung des Schwefels, so erhält man ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und Schwefelverbindungen des Nickels, Eisens und Kupfers.


Digitized by Google

Wenn hinreichend Schwefel zur Bildung von Sulfaten vorhanden ist, so kann die Röstung auch so geführt werden, dass Eisen und Kupfer zum grösseren Theil in Oxyde übergeführt werden, während sich der grössere Theil des Nickels als Sulfat im Röstgute vorfindet.

Erhitzt man Gemenge von Oxyden und Schwefelverbindungen des Nickels und Eisens, welche noch hinreichend Schwefel enthalten, um das Nickel als Schwefelnickel zu binden, mit Kohle und Kohlensäure, so wird das Nickel an Schwefel, das Eisen aber als Oxydul an Kieselsäure gebunden. Ist mehr Schwefel vorhanden, als zur Bindung des Nickels erforderlich ist, so bleibt derselbe beim Eisen und es bildet sich Schwefelnickel- Schwefeleisen oder Nickelstein.

Erhitzt man Gemenge von Oxyden und Schwefelverbindungen des Nickels, Kupfers und Eisens, welche noch hinreichend Schwefel enthalten, um Kupfer und Nickel als Schwefelmetalle zu binden, mit Kohle und Kieselsäure, so werden Kupfer und Nickel an den Schwefel gebunden, während das Eisen als Oxydul an die Kieselsäure geht. Ist mehr Schwefel vorhanden, als zur Bindung von Kupfer und Nickel erforderlich ist, so bleibt derselbe beim Eisen und es bildet sich eine Schwefelkupfer-Schwefelnickel-Schwefeleisen-Verbindung, der sog. Nickelkupferstein.

Leitet man durch eine Schwefelnickel-Schwefeleisen-Verbindung (Nickelstein) bei Anwesenheit von Kieselsäure einen Strom gepresster Luft, so wird das Schwefeleisen unter Entbindung von Schwefliger Säure in Silicat verwandelt, während das Schwefelnickel unverändert bleibt.

Leitet man durch das verbliebene geschmolzene Schwefelnickel Luft, so tritt eine Oxydation des Nickels ein, welches bei Anwesenheit von Kieselsäure als Nickeloxydul verschlackt wird. Es ist daher nicht möglich, aus dem geschmolzenen Schwefelnickel das Metall durch Einblasen von Luft in das erstere auszuscheiden, wie es beim Kupfer der Fall ist.

Das Schwefelnickel findet sich in den Nickelsteinen stets als Einfach-Schwefelnickel (NiS). Die Verbindung Halbschwefelnickel (Ni_2S) existirt nicht. Reicht daher in einem Nickelsteine der Schwefel zur Bindung des Nickels als Einfach-Schwefelnickel nicht aus, so findet sich das überschiessende Nickel in metallischem Zustande in demselben. Geschmolzenes Schwefelnickel hat die Eigenschaft, metallisches Nickel aufzulösen und beim Erkalten wieder auszuscheiden.

Schwefelnickel wirkt in der Hitze nicht auf die Oxyde des Nickels ein. Eine Gewinnung des Nickels durch die Reaction von Oxyden und Schwefelmetallen desselben auf einander, wie sie beim Kupfer stattfindet, ist daher ausgeschlossen.

Schwefelnickel und die Oxyde des Eisens reagiren gleichfalls nicht auf einander.

Schwefelnickel und Kupferoxyd zersetzen sich nach Schweder[1]) je

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878, S. 377; 1879, S. 17.

Digitized by Google

nach den Mengenverhältnissen beider Körper nach den nachstehenden Gleichungen:

$$4\,CuO + 4\,NiS = 2\,Cu_2S + (NiS + Ni) + 2\,NiO + SO_2$$
$$4\,CuO + 2\,NiS = Cu_2S + 2\,Cu + 2\,NiO + SO_2$$
$$4\,CuO + (2\,NiS + 2\,Ni) = Cu_2S + 2\,(CuNi) + 2\,NiO + SO_2.$$

Durch Wasserdampf wird das Schwefelnickel in der Glühhitze nur sehr langsam und unvollkommen oxydirt.

Kohle und Wasserstoff zersetzen das Schwefelnickel in der Hitze sehr langsam unter Bildung von Schwefelkohlenstoff bzw. Schwefelwasserstoff. Kohlenoxyd wirkt auf glühendes Schwefelnickel nicht merklich ein.

Wird Schwefelnickel mit saurem Eisensilicat zusammengeschmolzen [1]), so geht nur ein sehr kleiner Theil des Nickels in die Schlacke. Von etwa vorhandenem Schwefelkobalt geht ein erheblich grösserer Theil in die Schlacke.

Schmilzt man Verbindungen oder Gemenge von Schwefelnickel, Schwefeleisen und Schwefelkupfer mit Natriumsulfat und Kohle oder mit Schwefelnatrium, so bilden das Schwefelkupfer und Schwefeleisen mit dem Schwefelnatrium einen Stein, in welchen nur ein verhältnissmässig geringer Theil Schwefelnickel hineingeht. Der bei Weitem grössere Theil des Nickels geht mit einem geringen Theile Schwefeleisen und Schwefelkupfer in einen Nickelstein über. Der Kupfer-Eisen-Natrium-Nickelstein ist leichtschmelziger und specifisch leichter als der Nickelstein und sammelt sich über demselben an, so dass beide Arten von Stein leicht von einander getrennt werden können. Durch wiederholte Behandlung des Nickelsteins in der gedachten Weise lassen sich Kupfer und Eisen nahezu vollständig von demselben trennen, so dass man schliesslich Schwefelnickel erhält.

Werden Verbindungen oder Gemenge von Schwefelnickel, Schwefelkupfer und Schwefeleisen mit Kochsalz gemengt und geröstet, so wird das Kupfer in Chlorkupfer übergeführt, während Eisen und Nickel oxydirt werden. Durch Auslaugen des Chlorkupfers (des Kupferchlorids mit Wasser, des Kupferchlorürs mit Chloralkalien oder verdünnter Salzsäure) kann das Kupfer aus dem Oxydgemenge entfernt werden.

Nickel und Arsen.

Das Nickel hat eine sehr grosse Verwandtschaft zum Arsen und verbindet sich mit demselben in den verschiedensten Verhältnissen. Man nennt die Verbindungen des Arsens mit dem Nickel „Nickelspeisen".

Wird Arsen-Nickel einer oxydirenden Röstung unterworfen, so wird das Arsen zu Arseniger Säure oxydirt, während das Nickel in Oxyd verwandelt wird. Die Arsenige Säure entweicht zum Theil unverändert, zum

[1]) Badoureau, Ann. des mines 1877, p. 237. Berg- und H. Ztg. 1878, p. 185, 205, 228, 244 u. 259.

Digitized by Google

Theil wird sie zur Arsensäure (As_2O_5) oxydirt, welche letztere sich mit dem Nickeloxydul zu einem Arseniat verbindet. Nickel-Arseniate lassen sich durch Hitze allein nicht zersetzen. Man erhält daher als Ergebniss der Röstung ein basisches Nickel-Arseniat.

Durch Reduction mit Kohle lässt sich das Nickel-Arseniat zu Arsennickel reduciren, welches letztere weniger Arsen enthält als das der Röstung unterworfene Arsennickel. Eine derartige Reduction lässt sich in einem gewissen Maasse schon während der Röstung durch Einmengen von Kohlenpulver oder von kohlehaltigen Körpern (Sägemehl, Tannennadeln) unter die Röstmasse erreichen. Durch Wiederholung der Röstung wird wieder ein Theil Arsen entfernt, und durch reducirendes Schmelzen des Röstgutes lässt sich wieder ein arsenärmeres Arsennickel herstellen. Durch geeignete Wiederholung von Rösten und Schmelzen ist man in der Lage, das Arsen bis auf geringe Mengen vom Nickel abscheiden zu können. Die letzten Antheile von Arsen lassen sich durch Schmelzen des Arsennickels mit Salpeter und Soda entfernen. Hierbei wird das Arsen in arsensaures Natrium übergeführt, welches letztere sich durch Auslaugen vom Nickeloxydul trennen lässt.

Die Nickelspeisen enthalten gewöhnlich ausser Nickel noch Eisen, Kobalt und Kupfer. Durch die oxydirende Röstung derartiger Speisen erhält man ein Gemenge von Oxyden, Arseniaten und unzersetzten Arsenverbindungen der gedachten Metalle.

Arsensaures Eisen lässt sich durch Einmengen von kohlehaltigen Körpern unter die Röstmasse zum grösseren Theile in Eisenoxyd verwandeln, indem die Arsensäure durch die Kohle unter Bildung von Kohlensäure in Arsenige Säure und Arsensuboxyd verwandelt wird.

Sind mit den gedachten Arsenmetallen Schwefelmetalle gemengt oder verbunden, so werden bei der Röstung auch noch Sulfate gebildet.

Abgesehen von den aus den Schwefelmetallen entstandenen Sulfaten werden auch Arsenmetalle durch die bei der Röstung gebildete dampfförmige Schwefelsäure in Sulfate verwandelt.

Von den Metallen Nickel, Kobalt, Eisen hat das Nickel die grösste Verwandtschaft zum Arsen, dann folgt das Kobalt und dann das Eisen.

Erhitzt man Gemenge von Oxyden, Arsenmetallen und Arseniaten des Nickels und Eisens, welche noch hinreichend Arsen enthalten, um das gesammte Nickel als Arsenmetall (Ni_2As) zu binden, mit Kohle und Kieselsäure, so wird das gesammte Nickel an Arsen, das Eisen aber als Oxydul an Kieselsäure gebunden. Ist mehr Arsen vorhanden, als zur Bindung des Nickels erforderlich ist, so bleibt dasselbe beim Eisen und es bildet sich eine eisenhaltige Nickelspeise.

Erhitzt man Gemenge von Oxyden, Arsenmetallen und Arseniaten des Nickels, Kobalts und Eisens, welche noch hinreichend Arsen enthalten, um das Nickel und Kobalt als Ni_2As bzw. Co_2As zu binden, mit Kohle und Kieselsäure, so werden Nickel und Kobalt an Arsen gebunden, während

Digitized by Google

das Eisen als Oxydul durch die Kieselsäure verschlackt wird. Ist weniger Arsen vorhanden, als zur Bindung des gesammten Nickel- und Kobaltgehaltes erforderlich ist, so wird ein entsprechender Theil Kobalt verschlackt. Mit dem Kobalt geht auch eine geringe Menge Nickel in die Schlacke. Ist mehr Arsen vorhanden, als zur Bindung von Nickel und Kobalt erforderlich ist, so geht dasselbe an das Eisen und man erhält eine eisenhaltige Kobalt- und Nickelspeise.

Kupfer geht, wenn hinreichend Arsen vorhanden ist, bei Anwesenheit von Kieselsäure und Eisenoxyd vor dem Eisen in die Speise, andernfalls wird es entweder metallisch ausgeschieden oder zu Oxydul reducirt und verschlackt.

Ist gleichzeitig mit dem Kupfer Schwefel in dem Gemenge von Oxyden, Arsenmetallen und Arseniaten vorhanden, so geht das Kupfer, auch wenn eine hinreichende Menge Arsen zur Bindung desselben anwesend ist, an den Schwefel. Sind Kupfer und Schwefel in grösserer Menge vorhanden, so scheidet sich die Schwefelverbindung als Stein aus.

Werden Nickeloxydul, Kobaltoxydul und Kupferoxyd mit Kieselsäure und Arseneisen geschmolzen, so bildet sich beim Vorhandensein einer hinreichenden Menge von Arsen eine Nickel-Kobalt-Kupferspeise, während das Eisen in Eisenoxydul verwandelt und durch die Kieselsäure verschlackt wird.

Nach Badoureau[1]) soll beim Zusammenschmelzen von Nickeloxydul und Kobaltoxydul mit Arsen oder Arsenkies das Nickel fast ganz in die Speise gehen, Kobalt aber nur theilweise.

Wird eine Nickel-Eisenspeise geschmolzen und Luft auf dieselbe geleitet, so wird zuerst das Eisen oxydirt und bei Zusatz von Kieselsäure verschlackt. Erst nach der Entfernung des Eisens wird das Nickel oxydirt. Der Prozess lässt sich so leiten, dass nur das Eisen entfernt wird, während das Nickel an Arsen gebunden bleibt.

Enthält die Speise Kobalt, so wird dasselbe nach der Entfernung des Eisens, also vor dem Nickel, oxydirt und verschlackt. Man erkennt den Uebergang von Kobalt in die Schlacke an der blauen Farbe derselben. Will man daher das Kobalt in der Speise behalten, so muss man den Oxydationsprozess unterbrechen, sobald die Schlacke die beginnende blaue Färbung zeigt. Da sich mit dem Kobalt auch immer gewisse Mengen von Nickel verschlacken, so zeigt auch die blaue Farbe der Schlacke den Uebergang von Nickel in die letztere an.

Schlägt man bei dem oxydirendem Schmelzen ausser Quarz auch Schwerspath zu, so lässt sich das Eisen vollständig entfernen, da Schwerspath und Arseneisen so auf einander einwirken, dass Eisenarseniat und Schwefelbaryum entstehen und von der Schlacke aufgenommen werden. Etwa vorhandenes Kupfer wird durch das Schwefelbaryum in Schwefel-

[1]) l. c.

Digitized by Google

kupfer verwandelt und scheidet sich, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, als Stein aus.

Nickelsulfat.

$NiSO_4 + 7 H_2O$.

Das Nickelsulfat ist in Wasser löslich. In hoher Temperatur wird es in Nickeloxydul und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt. Es ist in der Hitze beständiger als die Sulfate des Eisens und Kupfers. Ein Gemenge der Sulfate von Eisen, Kupfer und Nickel kann so erhitzt werden, dass die Sulfate von Eisen und Kupfer in Oxyde und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerfallen, während das Nickelsulfat zum grössten Theile unzersetzt bleibt. Aus dem Gemenge von Oxyden und Nickelsulfat kann das letztere durch Auslaugen mit Wasser bzw. (das basische Sulfat) mit verdünnten Säuren gewonnen werden.

Wird Nickelsulfat mit Kohle geglüht, so wird dasselbe unter Bildung von Kohlensäure zu Schwefelnickel reducirt. Hierbei wird auch stets unter Bildung von Kohlensäure und Schwefliger Säure ein Theil des Sulfats zu metallischem Nickel reducirt, welches dem Schwefelnickel beigemengt ist.

Kohlenoxyd und Wasserstoff reduciren das Nickelsulfat in der Glühhitze gleichfalls zu Schwefelnickel.

Aus den Lösungen des Nickelsulfats lässt sich das Nickel durch Schwefelalkalien als Schwefelnickel, durch Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kalkmilch und Magnesiamilch als Oxydulhydrat, durch Sodalösung als basisches Carbonat ausfällen.

Durch den elektrischen Strom lässt sich aus dem Nickelsulfat das Nickel an der Kathode ausscheiden, während das Säureradical an die Anode geht.

Mit Ammoniumsulfat bildet es ein Doppelsalz, $NiSO_4 (NH_4)_2 SO_4$, welches zur galvanischen Vernickelung benutzt wird.

Nickelchlorür.

Das Nickelchlorür ist in Wasser löslich. Dasselbe zeigt gegenüber Schwefelalkalien, Alkalien, alkalischen Erden und Sodalösung ein ähnliches Verhalten wie das Nickelsulfat.

Durch den elektrischen Strom lässt sich aus Nickelchlorürlösungen das Nickel an der Kathode ausscheiden, während das Chlor an die Anode geht.

Nickelsilicate.

Aus Nickelsilicaten lässt sich durch Kohle Nickel reduciren, wenn die Kieselsäure durch geeignete Basen verschlackt wird. Das Nickel nimmt hierbei, ähnlich dem Eisen, Kohlenstoff und Silicium auf. Schmilzt man eisenhaltige Nickelsilicate mit Kohle und Flussmitteln, so wird auch ein Theil Eisen reducirt und man erhält ein Kohle und Silicium enthaltendes Eisen-Nickel.

Digitized by Google

Durch Verschmelzen von Nickelsilicaten mit Schwefelkies, Kupferkies sowie mit Schwefelmetallen der Alkalien und alkalischen Erden lässt sich das Nickel in einen Stein oder in ein Gemenge von Stein und Metall überführen.

Durch Verschmelzen von Nickelsilicaten mit Arsen oder Arsenkies lässt sich das Nickel nur sehr unvollkommen in eine Speise überführen.

Durch Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) lässt sich aus gewissen Nickelsilicaten (Garnierit, ein Nickel-Magnesia-Silicat) das Nickel in Lösung bringen.

Nickelcarbonyl.

$Ni(CO)_4$.

Dasselbe stellt eine Verbindung des Nickels mit Kohlenoxyd dar und entsteht beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über Nickel bei 50° bis 150°. Dasselbe stellt eine bei + 43° siedende Flüssigkeit dar, welche bei — 25° erstarrt und bei 200° in Nickel und Kohlenoxyd zerfällt. Die Dämpfe des Nickelcarbonyls sind sehr giftig.

Nickel-Legirungen.

Das Nickel legirt sich mit vielen Metallen. Es findet seine Hauptverwendung zur Herstellung von Legirungen. Hierhin gehören besonders die Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel, welche als Neusilber, Weisskupfer, Argentan, Alpaka bekannt sind, sowie Legirungen von Nickel und Eisen, das sog. Ferro-Nickel, und der Nickelstahl. Versilbertes Argentan ist als Chinasilber und Christoflemetall bekannt. Das Neusilber besteht gewöhnlich aus 5 Th. Kupfer, 2 Th. Nickel und 2 Th. Zink. Die Scheidemünzen einer Reihe von Ländern werden aus Nickellegirungen angefertigt. So bestehen die Nickelscheidemünzen des Deutschen Reiches, der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (seit 1866), der Staaten Belgien (seit 1860), Brasilien (seit 1872), Venezuela (seit 1877) aus 75 Th. Kupfer und 25 Th. Nickel. Die Scheidemünzen von Chile bestehen seit 1873 aus 70 Th. Kupfer, 20 Th. Nickel und 10 Th. Zink.

Gegenwärtig werden sehr grosse Mengen von Nickel zur Herstellung des sog. Ferro-Nickels verwendet, welches seinerseits zur Herstellung von Panzerplatten, Geschützen und Waffen dient. Das Nickel hat die erst in der neuesten Zeit von Ingenieuren in Creusot entdeckte Eigenschaft, die Elasticitätsgrenze und Festigkeit des Eisens bedeutend zu erhöhen, wenn es demselben in einem bestimmten Maasse (3 bis 27 %) beigemischt ist. Zur Herstellung von Geschützen und Kriegswaffen verwendetes, zu Seraing (Cockerill-Werke) hergestelltes Ferro-Nickel enthielt 7,50 % Nickel und 0,060 % Kohlenstoff. Panzerplatten der Bethlehem Iron Co., welche zu Chicago ausgestellt waren, enthielten 3,25 bis 3,5 % Nickel und 0,35 % Kohlenstoff. Panzerplatten der Werke von Wittkowitz bei Mährisch-Ostrau enthielten 8 % Nickel und 0,2 % Kohlenstoff.

Zu Bethlehem hat man auch Nickelstahl mit $27\frac{1}{2}$ % Nickel erzeugt.

Digitized by Google

Zur Herstellung von Ferro-Nickel setzt man das Nickel beim Martin-Prozess dem Eiseneinsatz zu und zwar entweder in der Form von metallischem Nickel oder in der Form von Nickeloxydul. Kleinere Mengen von Nickeloxydul werden durch den Kohlenstoff des Eisens zu Metall reducirt, während bei Verwendung grösserer Mengen desselben Reductionskohle zugesetzt werden muss.

Die Carnegie-Gesellschaft zu Homestead[1]) soll ein Patent ihrer Ingenieure angekauft haben, nach welchem mehr oder weniger eisenreiches Nickeloxydul, mit Kohle und bindenden organischen Substanzen zu Ziegeln geformt, in den Martin-Ofen eingesetzt wird.

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika werden die Platten von Nickeleisen nach dem Verfahren von Harvey auf der einen Seite durch Cementiren in Stahlplatten verwandelt und dann durch Härten und Anlassen wie verbundene Stahl- und Eisenplatten (Compound-Platten) behandelt. Die nach diesem Verfahren erzeugten Platten besitzen auf der einen Seite die Natur des Eisens, auf der anderen Seite die Natur des Stahls und bewähren sich desshalb vorzüglich. Zur Zeit ist der Nickelstahl das beste Material für die Herstellung von Panzerplatten, Panzerthürmen und Geschützschildern.

Der Verwendung von Nickel-Eisen-Legirungen zur Herstellung von Constructionsmaterial stehen zur Zeit noch der Preis des Nickels und gewisse technische Schwierigkeiten entgegen.

Von den Metallen, welche leichter oxydirbar sind als das Nickel, kann dasselbe durch ein oxydirendes Schmelzen der betreffenden Legirungen (ähnlich wie das Kupfer) geschieden werden.

Die Nickelerze.

Das Nickel findet sich in der Natur nur in Verbindung mit anderen Körpern. In diesen Verbindungen tritt es entweder als vorwaltender Bestandtheil oder in geringer Menge neben anderen Metallen auf.

Für die Nickelgewinnung sind sowohl die eigentlichen Nickelerze als auch diejenigen Mineralien, welche das Nickel in verhältnissmässig geringer Menge als Nebenbestandtheil oder mit anderen Elementen verbunden als Beimengung enthalten, von Bedeutung.

Die grössten Mengen des Nickels werden gegenwärtig aus Silicaten desselben (Garnierit) sowie aus nickelhaltigen Magnetkiesen gewonnen.

Von den eigentlichen Nickelerzen sind die nachstehenden anzuführen.

Kupfernickel, Rothnickelkies oder Nickelin, Ni As, mit 43,5% Nickel. Das Nickel ist in diesem Erz öfters in geringem Maasse durch Kobalt und Eisen, das Arsen bis 28% durch Antimon und in ge-

---

[1]) v. Ehrenwerth, Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago. Wien 1895.

Digitized by Google

ringem Maasse durch Schwefel vertreten. Dieses Erz findet sich bzw. fand sich in Deutschland (Riechelsdorf, Olpe, Sangerhausen, Kamsdorf, Schneeberg, Annaberg, Harzgerode, Wittichen), Oesterreich-Ungarn (Schladming, Leogang, Dobschau), Frankreich (Allemont in der Dauphiné und Balen in den Basses-Pyrenées), England (Pengelly, Fowey Consols und St. Austell Consols in Cornwall) und Schottland (Bathgate Silver mine).

Weissnickelkies oder Chloantit, $Ni As_2$, enthält 28,2% Nickel und 71,8% Arsen. Das Nickel wird öfters in geringem Maasse durch Kobalt und Eisen ersetzt.

Dieses Mineral kommt an den nämlichen Fundstätten wie der Rothnickelkies vor.

Der Breithauptit oder das Antimonnickel, Ni Sb, mit 31,5% Ni (St. Andreasberg im Harz), der Ullmannit oder Nickelantimonglanz ($Ni Sb_2 + Ni As_2$) mit 26,1% Ni (Siegen), der Gersdorffit, Nickelglanz oder Nickelarsenglanz, $Ni As_2 + Ni S_2$, mit durchschnittlich 35% Ni (Siegen, Schladming, Harzgerode, Helsingland), der Annabergit, die Nickelblüthe oder der Nickelocker ($Ni_3 As_2 O_8 + 8 H_2O$) mit 29,5% Nickel (in den oberen Teufen der Nickelerzlagerstätten vorkommend), der Moresonit oder Nickelvitriol ($Ni SO_4 + 7 H_2O$) (in den oberen Teufen der Nickelerzlagerstätten vorkommend) finden sich nicht in solchen Mengen, dass sie selbstständig auf Nickel verarbeitet werden können.

Der Millerit oder Haarkies, Ni S, mit 64,5% Nickel, findet sich selten in grösseren selbstständigen Massen, dagegen öfters als innige Beimengung von Pyrit und Kupferkies (Nanzenbach bei Dillenburg, Gapgrube in Pennsylvanien, Sudbury in Canada, Arkansas). Derartige Milleritbaltige Pyrite und Kupferkiese bilden ein geschätztes Material für die Nickelgewinnung.

Eisennickelkies oder Necopyrit (2 FeS + NiS) mit 18 bis 21% Nickel findet sich zu Lillehammer im südlichen Norwegen.

Garnierit ist ein wasserhaltiges Nickel-Magnesia-Silicat, welches im Jahre 1863 durch Garnier auf der Insel Neu-Caledonien entdeckt wurde. Derselbe bildet die Ausfüllung von Klüften und Höhlungen eines durch Metamorphose aus Enstatit, einem Magnesiasilicate, entstandenen Serpentins und ist ausser von verschiedenen Magnesiasilicaten von Chrysopras, Magnetit, Chromit und anderen Mineralien begleitet. Dasselbe bildet in Folge seines ausgedehnten Vorkommens daselbst neben den nickelhaltigen Magnet- und Kupferkiesen von Sudbury in Canada (Ontario) das Hauptmaterial für die Nickelgewinnung. Der Garnierit enthält gewöhnlich

9 — 17%	Nickeloxydul
41 — 46 -	Kieselsäure
5 — 14 -	Eisenoxyd
1 — 7 -	Thonerde
6 — 9 -	Magnesia
8 — 16 -	Wasser.

Digitized by Google

In seltenen Fällen enthält er bis 40% Nickel. Der durchschnittliche Nickelgehalt der Erze soll in den letzten Jahren 7 bis 8% betragen haben. Die Menge des in demselben enthaltenen Eisens, welches stets mechanisch beigemengt ist, übersteigt oft den Nickelgehalt. Die Zusammensetzung des Garnierits wechselt in Folge der Beimengung verschiedener Magnesiasilicate. Auf Grund der Analysen von Garnier und Thiollier ist für denselben die Formel (NiMg) $SiO_3 + nH_2O$ aufgestellt worden.

Ein ähnliches Nickel-Magnesiasilicat wie der Garnierit, welches im unreinen Zustande 8,96% Nickel enthält, ist 1876 von Meissonnier in der Provinz Malaga in Spanien aufgefunden worden. Das Vorkommen ist indess ein untergeordnetes. In der neuesten Zeit ist auch in der Nähe der Station Riddle in Oregon ein Nickel-Magnesiumsilicat mit durchschnittlich 5% Nickel entdeckt worden.

Nickelverbindungen von ähnlicher Zusammensetzung sind ferner der Rewdanskit von Rewdansk bei Jekaterinenburg im Ural, der Genthit, welcher in Texas und Pennsylvanien vorkommt, und der Pimelit von Reichenstein in Schlesien. Diese Mineralien finden sich indess gleichfalls nur in geringen Mengen, so dass sie nicht den Gegenstand einer selbstständigen Verhüttung auf Nickel ausmachen.

Von den Erzen, welche das Nickel nicht als Hauptbestandtheil enthalten, sind besonders gewisse Pyrite, Magnetkiese und Kupferkiese anzuführen. Auch manche Arsenkiese enthalten Nickel.

Nickelhaltige Pyrite und Kupferkiese finden sich in der Nähe von Dillenburg (Nanzenbach), von Gladenbach, sowie von St. Blasien im Schwarzwald. Der Gehalt der Dillenburger Erze betrug durchschnittlich 5% Ni und 5% Cu, der der Erze von St. Blasien 2 bis 2½% Ni und ¾% Cu.

Nickelhaltige Magnetkiese finden sich in Schweden (Klefva und Smaland, Hudigswall, Gegend von Gefle, von Fahlun und von Sagmyrna), in Norwegen (Fjord von Langesund, Ringeriges Nickelwerk bei Nakkerud, Krageröe, Moss, Snarum, Christiansand), in Piemont (Varallo), in Pennsylvanien (Lancaster Gap-Mine), Massachusetts (Dracut), Oregon und in ausgedehntem Maasse bei Sudbury in Canada. Es betrug der Nickelgehalt derartiger Erze von Klefva 1½%, Sagmyrna 0,5 bis 0,8 %, Krageröe 1¾%, Varallo 1,20—1,44%, der Gap-Grube in Pennsylvanien 1¾% (neben 1% Cu und 0,1% Co). Der Kupferkies von Ringeriges Nickelwerk in Norwegen enthielt 33,24% Cu, 0,42 — 1,75% Ni und 0,01% Co. Die Magnetkiese (Pyrrhotite von Sudbury (Ontario), welche sich in grossen linsenförmigen Ausscheidungen in Grünsteinzügen zwischen dem Laurentischen und Huronischen System finden, enthalten 1½ bis 9% Ni und sind mit Kupferkies gemengt. Im Durchschnitte enthalten sie 3% Nickel und etwas über 3% Kupfer. Mit zunehmender Tiefe der Lagerstätten scheint der Kupfergehalt derselben abzunehmen und der Nickelgehalt zuzunehmen. Beispielsweise betrug auf den oberen Sohlen der Copper Cliff Mine der Kupfergehalt der Erze 4%, der Nickelgehalt 4,5%, während zur Zeit auf

Digitized by Google

der tiefsten Sohle der Kupfergehalt der Erze auf 0,5% gesunken, der Nickelgehalt aber 8 bis 10% gestiegen ist.

Die Erze von Sudbury liefern neben dem Garnierit gegenwärtig das Hauptmaterial für die Nickelgewinnung.

Nickelhaltige Arsenkiese von Dobschau in Ungarn hatten einen Nickelgehalt von $^1/_4$ bis 17%; derartige Erze von Schladming in Steiermark ergaben einen Gehalt von 11% Ni und 1% Cu.

Zur Zeit kommen für die Nickelerzeugung hauptsächlich der Garnierit aus Neu-Caledonien und die nickelhaltigen Magnetkiese von Sudbury in Canada in Betracht, da aus diesen Erzen der bei Weitem grösste Theil der Nickelerzeugung herrührt.

Nickelhaltige Hütten-Erzeugnisse als Material für die Nickelgewinnung.

Als nickelhaltige Hütten-Erzeugnisse, welche neben den Erzen das Material für die Nickelgewinnung bilden, kommen besonders die Speisen in Betracht. In denselben sammelt sich das in geringen Mengen in Blei-, Kupfer-, Kobalt- und Silbererzen enthaltene Nickel bei der Verhüttung der gedachten Erze an. Ist kein Arsen in derartigen Erzen vorhanden, so geht das Nickel in anderweite Zwischen-Erzeugnisse wie Steine, Rohkupfer, Gaarkupfer, Laugen und in Abfallproducte wie Schlacken und Eisensauen über, aus welchen Körpern gleichfalls Nickel gewonnen wird.

Die Gewinnung des Nickels.

Die Gewinnung des Nickels lässt sich

1. auf trockenem Wege,
2. unter Zuhülfenahme des nassen Weges,
3. unter Zuhülfenahme des elektro-metallurgischen Weges

bewirken.

Den trockenen Weg wird man grundsätzlich bei Erzen und Hütten-Erzeugnissen von hohem und mittlerem Nickelgehalte anwenden, wenn sich aus denselben ohne Zuhülfenahme des nassen Weges ein reines Metall (oder Nickeloxydul) herstellen lässt, oder wenn es auf die Reinheit des Nickels nicht ankommt.

Bei armen Erzen wird man ihn anwenden, wenn sich der Nickelgehalt derselben ohne grosse Kosten in Zwischen-Erzeugnissen (Steinen und Speisen) concentriren lässt, und wenn sich aus den letzteren ohne Zuhülfenahme des nassen Weges reines Nickel oder Nickeloxydul herstellen lässt oder, wenn die Herstellung von reinem Metalle nicht beabsichtigt wird.

Digitized by Google

Den nassen Weg wird man bei Erzen nur dann zu Hülfe nehmen, wenn dieselben arm an Nickel sind und wenn die Concentration des Nickelgehaltes derselben auf trockenem Wege (in Steinen oder Speisen) zu kostspielig ist.

Bei Hütten-Erzeugnissen wird man ihn entweder dann anwenden, wenn es sich um die Herstellung von kupferfreiem Nickeloxydul oder Nickel aus kupferhaltigen Nickelverbindungen handelt oder dann, wenn die Verarbeitung der ersteren auf nassem Wege (sei es auf Metall, Legirungen, Vitriole) vortheilhafter ist als auf trockenem Wege.

Der elektro-metallurgische Weg hat bisher auf Erze keine Anwendung gefunden. Zur Gewinnung des Nickels aus Hütten-Erzeugnissen ist er bis jetzt noch nicht häufig benutzt worden. Bei der Schwierigkeit der Herstellung von compactem Nickel mit Hülfe des elektrischen Stromes ist es fraglich, ob die Nickelgewinnung auf elektro-metallurgischem Wege grösseren Umfang annehmen wird.

Das metallische Nickel enthält häufig noch fremde Elemente, Nickeloxydul und mechanisch eingeschlossene Gase, welche die technische Verwendung desselben beeinträchtigen. Es bedarf daher in solchen Fällen einer Reinigung von denselben durch besondere Raffinir-Prozesse. Dieselben werden auf trockenem Wege ausgeführt.

Die Hüttenwerke befassen sich in der Mehrzahl der Fälle nur mit der Herstellung von nickelhaltigen Zwischenproducten (Stein, Speise). Die Darstellung des metallischen Nickels und die Reinigung desselben geschieht gewöhnlich in Fabriken und wird geheim gehalten. Seit der Verwendung des Nickels zur Herstellung von Ferro-Nickel werden grosse Mengen von Nickeloxydul hergestellt, welches letztere bei der Herstellung des Stahls bzw. Eisens entweder allein oder mit reducirenden Körpern gemengt zugesetzt wird. Falls es allein zugesetzt wird, erfolgt die Reduction desselben zu Nickel durch den Kohlenstoff des Eisens. Auch zur Herstellung von Farben wird Nickeloxydul verwendet.

I. Die Gewinnung des Nickels auf trockenem Wege.

A. Die Gewinnung des Nickels aus Erzen.

Die wichtigsten Nickelerze sind gegenwärtig die Schwefelverbindungen und die Silicate des Nickels. In zweiter Linie stehen die Arsenverbindungen dieses Metalles. Sieht man von dem Mond-Prozesse (Verwandlung des Nickels in Nickelcarbonyl und Zersetzung desselben in Nickel und Kohlenoxyd), welcher sich bis jetzt noch nicht im Grossbetriebe bewährt hat ab, so werden die gedachten Erzarten auf verschiedenartige Weise zu Gute gemacht. Es soll desshalb die Gewinnung des Nickels aus jeder derselben getrennt für sich erörtert werden.

Digitized by Google

1. Die Nickelgewinnung aus Schwefelverbindungen des Nickels.

Die als Erze in Betracht kommenden Schwefelverbindungen des Nickels sind nickelhaltige Magnetkiese und Pyrite, welchen gewöhnlich Kupferkies beigemengt ist, also Körper, welche im Wesentlichen aus Schwefel und Eisen sowie aus geringen Mengen von Nickel bzw. Kupfer zusammengesetzt sind. Der Nickelgehalt derselben schwankt im Grossen und Ganzen zwischen 1 und 5%. Das reine Schwefelnickel, der Haarkies oder Millerit, tritt nicht in solcher Menge auf, dass er für sich auf Nickel verarbeitet werden kann, wohl aber ist er den gedachten Erzen öfters in geringeren oder grösseren Mengen beigesellt und kommt daher gleichzeitig mit denselben zur Verhüttung.

Wir haben es nun bei der Verhüttung der geschwefelten Nickelerze auf trockenem Wege ausser mit der Entfernung der Gangarten hauptsächlich mit der Trennung des Nickels von Schwefel und Eisen und in den meisten Fällen auch noch vom Kupfer zu thun. Ist kein Kupfer in den Erzen vorhanden, hat man es also nur mit der Trennung des Nickels von Eisen und Schwefel zu thun, so gestaltet sich die Zugutemachung derselben einfacher als bei kupferhaltigen Erzen.

Die Nickelgewinnung aus kupferfreien Erzen beruht hauptsächlich darauf, dass die chemische Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff grösser ist, als die des Nickels und des Schwefels. Infolgedessen ist es möglich, das Eisen aus den gedachten Erzen in Oxyd überzuführen und zu verschlacken, das Nickel aber zum grössten Theil als Schwefelnickel auszuscheiden. Das Schwefelnickel lässt sich bei hinreichend hoher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft in Nickeloxydul überführen. Das Nickeloxydul lässt sich durch Kohle zu Nickel reduciren.

Die Herstellung des Schwefelnickels aus den Erzen geschieht durch Röst- und Schmelzoperationen, die Verwandlung des Schwefelnickels in Nickeloxydul durch oxydirendes Rösten, die Reduction des Nickeloxyduls zu Metall durch ein reducirendes Brennen oder Schmelzen.

Bei dem geringen Nickelgehalte der meisten Erze (1—5%) ist es nicht möglich, aus denselben durch ein einmaliges Rösten und Schmelzen das Schwefelnickel zu gewinnen. Man stellt vielmehr, ganz ähnlich wie bei der Gewinnung des Kupfers aus geschwefelten eisenhaltigen Kupfererzen, durch ein oxydirendes Rösten und darauf folgendes reducirendes Schmelzen der Erze zuerst eine Schwefeleisen-Schwefelnickelverbindung, einen eisenhaltigen Nickelstein, her und verwandelt denselben bei hinreichendem Nickelgehalte durch ein oxydirendes Schmelzen in einen eisenfreien Nickelstein. Ist der eisenhaltige Nickelstein noch zu arm an Nickel, so gehen dem oxydirenden Schmelzen Concentrationsarbeiten, welche in einem oxydirenden Rösten und darauf folgendem reducirenden Schmelzen bestehen, voraus.

Digitized by Google

Der so gewonnene eisenfreie Nickelstein wird durch eine Totröstung, welche gewöhnlich aus zwei Röstoperationen besteht, in Nickeloxydul übergeführt, welches, wie erwähnt, durch einen Brenn- oder Schmelzprozess zu Nickel reducirt wird.

Die erste Operation, welcher die Erze unterworfen werden, das oxydirende Rösten, führt die in denselben enthaltenen Schwefelmetalle in ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und unzersetzten Schwefelmetallen über.

Durch das hierauf folgende Schmelzen des Röstgutes mit Kohle und Kieselsäure oder kieselsäurehaltigen Körpern in Schachtöfen wird der grössere Theil des Eisens verschlackt, während der beim Rösten und Schmelzen unzersetzt gebliebene Theil des Schwefeleisens mit dem Nickelgehalte der Erze einen Stein, den sog. Nickelstein bildet.

Da das Nickel, wie erwähnt, in den Erzen nur in verhältnissmässig geringer Menge (1—5 %) vorhanden ist, so lässt man, um die Verschlackung von Nickel zu vermeiden, bei der Röstung erheblich mehr Schwefel in dem Röstgute, als zur Bindung des Nickels erforderlich ist. Man erhält daher bei der Schmelzung einen Nickelstein, welcher noch erhebliche Mengen von Schwefeleisen enthält.

Aus diesem Stein, dem Nickelrohstein, entfernt man das Eisen mit einem entsprechenden Theile Schwefel durch ein oxydirendes Schmelzen desselben in Heerdöfen, Flammöfen oder Convertern. Ist der Nickelrohstein arm an Nickel und sehr reich an Eisen, so concentrirt man seinen Nickelgehalt durch eine oxydirende Röstung und ein darauffolgendes Schmelzen des Röstgutes mit Kohle und Kieselsäure oder kieselsäurehaltigen Körpern in Schachtöfen oder ohne Kohlenzusatz in Flammöfen.

Beim Rösten des Nickelrohsteins und beim Verschmelzen des gerösteten Steins in Schachtöfen mit Kohle und kieselsäurehaltigen Körpern sind die chemischen Vorgänge, abgesehen davon, dass Gangarten nicht mehr zu verschlacken sind, die nämlichen wie beim Rösten und Schmelzen der Erze.

Beim Verschmelzen des gerösteten Steins in Flammöfen wird das in in demselben enthaltene Eisenoxyd durch den Schwefel des Schwefeleisens in Eisenoxydul verwandelt, indem derselbe in Gegenwart von Kieselsäure dem Eisenoxyd soviel Sauerstoff entzieht, dass er zu Schwefliger Säure oxydirt und das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt wird, z. B. nach der Gleichung:

$$FeS + 3\,Fe_2O_3 + x\,SiO_2 = 7\,FeO,\ x\,SiO_2 + SO_2.$$

Das im gerösteten Steine vorhandene Nickeloxydul und ein äquivalenter Theil Schwefeleisen setzen sich in Schwefelnickel und Eisenoxydul um, welches letztere verschlackt wird. Eine Einwirkung des Nickeloxyduls auf Schwefelnickel findet nicht statt. Als Ergebniss des Flammofenschmelzens erhält man Schwefelnickel mit grösseren oder geringeren Mengen Schwefeleisen (je nach dem Eisengehalt des Steins) und ein Eisenoxydulsilicat.

Wird der Nickelrohstein oder der concentrirte Stein roh (im unge-

Digitized by Google

rösteten Zustande) einem oxydirenden Schmelzen in Flammöfen bei Anwesenheit von Kieselsäure unterworfen, so wird das Eisen in Oxydul verwandelt und verschlackt, während das Schwefelnickel unverändert bleibt. Etwa oxydirtes Nickel setzt sich mit Schwefeleisen in Eisenoxydul und Schwefelnickel um. Auch hier findet eine Einwirkung des Nickeloxyduls auf Schwefelnickel nicht statt. Als Ergebniss des Schmelzprozesses erhält man auch hier Schwefelnickel mit grösseren oder geringeren Mengen von Schwefeleisen und Eisenoxydulsilicat.

Beim Flammofenschmelzen wirkt ein Zuschlag von Schwerspath und Kohle oder von Glaubersalz und Kohle günstig, indem diese Körper durch die Kohle zu Schwefelbaryum bzw. Schwefelnatrium reducirt werden und oxydirtes Nickel in Schwefelnickel verwandeln, während die entstandene Baryterde bzw. das entstandene Natron mit Kieselsäure eine leichtflüssige Schlacke bilden.

Wird Nickelrohstein oder concentrirter Stein unter Zuführung gepresster Luft einem oxydirenden Schmelzen in Heerdöfen unterworfen, so wird das Eisen in Oxydul verwandelt und durch die Kieselsäure des Heerdfutters verschlackt, während das Schwefelnickel unzersetzt bleibt. Es bleiben, wenn die Oxydation hinreichend lange fortgesetzt wird, nur sehr geringe Mengen von Schwefeleisen beim Schwefelnickel zurück. Mit der vollständigen Entfernung des Eisens ist indess immer ein erheblicher Nickelverlust durch Verschlackung verbunden.

Die Entfernung des Eisens aus dem Nickelstein im Bessemer-Converter verläuft sehr rasch und gelingt vollkommen. Ausser dem Eisen werden auch etwa im Stein vorhandenes Arsen und Antimon vollständig entfernt. Durch den in den geschmolzenen Stein eingeblasenen Luftstrom wird das Eisen in Oxydul verwandelt und durch die im Converter-Futter enthaltene Kieselsäure sowie durch zugeschlagenen Quarz verschlackt. Etwa oxydirtes Nickel setzt sich mit noch unzersetztem Schwefeleisen in Schwefelnickel und Eisenoxydul um, welches letztere gleichfalls verschlackt wird. Man erhält am Ende des Prozesses Schwefelnickel und ein Eisensilicat, welches stets gewisse Mengen von Nickel enthält.

Es ist nicht möglich, im Converter durch Fortsetzung des Blasens das Nickel als Metall auszuscheiden, wie beim Kupfer-Bessemer-Prozess das Kupfer aus Schwefelkupfer. Der Grund hiervon liegt hauptsächlich darin, dass Nickeloxydul und Schwefelnickel sich nicht in Nickel und Schweflige Säure umsetzen (wie sich Kupferoxydul und Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure umsetzen), und dass es bei den Temperaturen, welche der Prozess erfordert, nicht möglich ist, den Schwefel zu oxydiren, ohne dass zugleich auch Nickel oxydirt wird. Bei einem gewissen Verhältnisse von Schwefel und Nickel im Stein wird das Nickel sogar leichter oxydirt als der Schwefel. Schliesslich reicht die bei der Oxydation des Schwefelnickels entwickelte Wärme zum Schmelzen bzw. Flüssighalten des Nickels nicht aus.

Digitized by Google

Sind die Nickelerze kupferhaltig, wie es gewöhnlich der Fall ist, so verbleibt das Kupfer in Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Schwefel im Stein und man erhält durch oxydirendes Rösten derselben und darauf folgendes reducirendes Schmelzen des Röstgutes einen Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelnickel enthaltenden Stein. Aus demselben lässt sich das Eisen in der nämlichen Weise wie aus dem kupferfreien Nickelstein entfernen, und man erhält dann einen aus Schwefelnickel und Schwefelkupfer bestehenden Stein. Derselbe wird gewöhnlich auf Kupfer-Nickel-Legirungen verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird er durch eine oxydirende Röstung in ein Gemenge von Kupferoxyd und Nickeloxydul verwandelt, welches letztere durch Schmelzen mit Kohle zu Kupfernickel reducirt wird.

Enthalten die Erze bzw. Steine nur geringe Mengen von Kupfer, so stellt man aus denselben in der nämlichen Weise wie aus kupferfreien Erzen bzw. Steinen ein kupferhaltiges Nickel her, welches besonders zur Herstellung von Legirungen benutzt wird. Soll aber ein kupferfreies Nickel bzw. Nickeloxydul, wie es z. B. die Erzeugung des Ferro-Nickels verlangt, hergestellt werden, so muss das Kupfer durch besondere Prozesse aus dem beim Erzschmelzen erhaltenen Stein (Rohstein) oder aus dem in seinem Nickel- und Kupfergehalte angereicherten Rohstein oder aus der Kupfer-Nickel-Legirung entfernt werden. Die Entfernung des Kupfers aus diesen Körpern kann sowohl auf trockenem Wege allein als auch unter Zuhülfenahme des nassen Weges geschehen.

Die Anwendung des trockenen Weges besteht bis jetzt in der Ueberführung des Kupfers mit dem im Steine vorhandenen Eisen in eine Schwefelkupfer-Schwefeleisen-Schwefelnatrium-Verbindung unter Zurücklassung des Nickels als Schwefelnickel durch Schmelzen des Steins mit Glaubersalz und Kohle oder in der Ueberführung des Kupfers in Chlorkupfer durch eine chlorirende Röstung des Steins und im Auslaugen des Chlorkupfers.

(Bei Anwendung des später darzulegenden nassen Weges wird der Stein gewöhnlich totgeröstet und dann das Nickel mit Kupfer und Eisen durch Säuren in Lösung gebracht. Aus der Lösung werden Kupfer, Eisen und Nickel getrennt niedergeschlagen. Auch der elektrometallurgische Weg soll Anwendung gefunden haben, ohne dass indess bis jetzt Näheres über denselben bekannt geworden wäre.)

Nach den vorstehenden Darlegungen haben wir bei der Verarbeitung der geschwefelten Nickelerze auf Rohnickel bzw. auf Kupfer-Nickel-Legirungen zu unterscheiden:

1. Die Verarbeitung der Erze auf Nickelrohstein.
2. Die Entfernung des Eisens aus dem Nickelrohstein oder das Raffiniren desselben.
3. Die Verarbeitung des kupferhaltigen raffinirten Nickelsteins (Nickelkupfersteins) auf Kupfer-Nickel-Legirungen.

Digitized by Google

4. Die Verarbeitung des kupferhaltigen raffinirten Nickelsteins (Nickelkupfersteins) auf kupferfreien Nickelstein.
5. Die Verarbeitung des raffinirten Nickelsteins bzw. des kupferfreien Nickelsteins auf Nickeloxydul oder Rohnickel.

1. Die Verarbeitung der Erze auf Nickelrohstein.

Die Verarbeitung der geschwefelten Nickelerze auf Nickelrohstein besteht in einem oxydirenden Rösten derselben und einem darauf folgenden reducirenden Schmelzen des Röstgutes in Schachtöfen. Nur in ausnahmsweisen Fällen, in welchen die Erze mit grossen Mengen von erdigen Gangarten gemengt sind, lässt man die Röstung ganz wegfallen und verschmilzt die ungerösteten Erze zur Verschlackung der Gangarten auf Nickelrohstein.

Das Rösten der Erze.

Die der Röstung zu unterwerfenden Erze, nickelhaltiger Magnetkies und Pyrit, sind gewöhnlich mit Kupferkies und häufig mit Arsen- und Antimonverbindungen, sowie mit Silicaten, Quarz und Erden gemengt.

Durch die Röstung bezweckt man eine Entfernung des Schwefels aus den Erzen bis zu dem Grade, dass noch Schwefel genug vorhanden bleibt, um bei dem der Röstung folgenden reducirenden Schmelzen das gesammte Nickel und Kupfer sowie noch einen Theil Eisen an Schwefel zu binden. Ist Kobalt vorhanden, so soll dieses Metall vollständig an Schwefel gebunden werden. Arsen und Antimon sollen durch die Röstung nach Möglichkeit aus den Erzen entfernt werden.

Da der Nickelgehalt der Erze ein verhältnissmässig geringer ist (1—4 %, selten über 5 %), so darf die Röstung nicht so weit getrieben werden, dass alles Schwefeleisen zersetzt wird, weil sonst bei dem Schmelzen mit dem Eisen auch ein grosser Theil Nickel verschlackt, sowie bei der in diesem Falle unvermeidlichen Bildung von Eisensauen mit dem Eisen reducirt werden und in die Sauen gehen würde. Es hängt von dem Nickel-, Kobalt-, Schwefel- und Eisengehalte der Erze ab, wie weit die Entschwefelung getrieben werden darf. Wenn möglich, soll dieselbe bei Erzen von 4 bis 5 % Nickelgehalt und mehr soweit getrieben werden, dass man beim Verschmelzen ohne erhebliche Nickelverluste einen Stein von 15 bis 25 % Nickelgehalt erhält. Beim Verschmelzen nickelarmer Erze (1 bis 2 % Nickel) arbeitet man auf Steine von nur 5 bis 10 % Nickelgehalt, weil hier Nickelverluste (durch Verschlackung und Bildung von Eisensauen) viel mehr in das Gewicht fallen als bei Erzen von höherem Nickelgehalte. Die Röstung darf ferner umsoweniger weit getrieben werden, je mehr Kobalt in den Erzen vorhanden ist, weil Kobalt eine geringere Verwandtschaft zum Schwefel besitzt als Nickel und sich beim Verschmelzen vor dem letzteren verschlackt. Es muss daher bei einer gewinnbaren Kobaltmenge in den Erzen ein Ueberschuss von Schwefel in dem Röstgute vorhanden sein.

Digitized by Google

Beim Rösten der Nickelerze entweicht der Schwefel theils als Schweflige Säure, theils wird er in Schwefelsäure umgewandelt. Das Eisen, das Nickel und das Kupfer, welche ihres Schwefels beraubt sind, werden in Oxyde verwandelt. Die durch die Oxydation der Schwefligen Säure in Folge der Berührung der letzteren mit glühenden Theilen der Erzmasse und mit den glühenden Ofenwänden gebildete Schwefelsäure verbindet sich mit einem Theile dieser Oxyde zu Eisensulfat bzw. Nickelsulfat und Kupfersulfat. Durch Erhöhung der Temperatur beim Rösten lassen sich diese Sulfate in Oxyde und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegen. Zuerst zersetzt sich das Eisensulfat, bei höherer Temperatur das Kupfersulfat und bei noch höherer Temperatur das Nickelsulfat.

Wenn man die Röstung lange genug bei der erforderlichen Temperatur fortsetzt, so erhält man ein Gemenge von Eisenoxyd, Nickeloxydul und Kupferoxyd. Unterbricht man aber nach der Entfernung eines gewissen Theiles Schwefel aus den Erzen die Röstung, wie es für den vorliegenden Fall der Herstellung von Nickelrohstein erforderlich ist, so erhält man als Erzeugniss derselben ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und unzersetzten Schwefelverbindungen des Eisens, Nickels und Kupfers. Vorwiegend sind in dem Röstgute Eisenoxyd, Schwefeleisen und basische Eisensalze enthalten. War Zinkblende in den Erzen vorhanden, so sind in dem Röstgute auch noch Schwefelzink, Zinkoxyd, neutrales und basisches Zinksulfat vorhanden. Bei Anwesenheit von Arsen und Antimon in den Erzen sind arsensaure und antimonsaure Salze, sowie unzersetzte Antimon- und Arsenmetalle in dem Röstproducte vorhanden. Bei Anwesenheit von Bleiglanz treten noch Schwefelblei, Bleioxyd und Bleisulfat hinzu. Quarz, Schwerspath und Silicate bleiben bei der Röstung unverändert. Calciumcarbonat wird in Calciumsulfat verwandelt.

Ausführung der Röstung.

Die Röstung der geschwefelten Nickelerze lässt sich in Haufen, Stadeln, Schachtöfen, Flammöfen und Gefässöfen ausführen.

Die Auswahl der Röstvorrichtungen hängt von der Nothwendigkeit der Unschädlichmachung der Röstgase, von der Möglichkeit der Verwendung der Röstgase zur Herstellung von verwerthbaren Erzeugnissen (besonders Schwefelsäure), von den Preisen der Brennstoffe und der Höhe der Arbeitslöhne ab.

Die Haufenröstung der Stückerze erfordert lange Zeit, ist bei manchen Erzsorten unvollkommen in ihren Ergebnissen, gestattet keine Unschädlichmachung bzw. Verwerthung der Röstgase und ist, falls sie nicht in Rösthallen ausgeführt wird, mit Metallverlusten durch Auslaugen von Nickel- bzw. Kupfersulfat verbunden, dagegen erfordert sie geringe Anlagekosten, geringe Arbeitslöhne und, da die Erze meistens schwefelreich sind, auch einen niedrigen Aufwand an Brennstoff.

Digitized by Google

Das Röstklein lässt sich, falls es nicht zu Stücken zusammengebacken werden soll, nur als Decke und Sohle der Rösthaufen für Stückerze verwenden. Das Zusammenbacken des Kleins ist mit einem hohen Aufwande an Arbeitslöhnen verbunden, während die Röstung des Kleins bis zu dem gewünschten Grade ein bestimmtes Verhältniss desselben zu den Stückerzen erforderlich macht. Im Uebrigen hat die Röstung des Kleins in Haufen die sämmtlichen Nachtheile der Stückerz-Röstung in Haufen.

Die Haufenröstung findet desshalb Anwendung, wenn eine Verwerthung der Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation oder zur Herstellung sonstiger verwerthbarer Erzeugnisse wegen des mangelnden Absatzes derselben oder wegen nicht geeigneter Beschaffenheit der Erze ausgeschlossen ist und wenn gleichzeitig der Grund und Boden einen so geringen Werth hat, dass die Beschädigung desselben durch die Röstgase nicht schwer in das Gewicht fällt, während andererseits die Preise der Brennstoffe und die Arbeitslöhne hoch sind.

Diese Verhältnisse treffen für den Hauptsitz der Röstung geschwefelter Nickelerze, die Gegend von Sudbury, Prov. Ontario in Canada, sowie auch zum Theil für Schweden und Norwegen zu.

Die canadischen Erze sind Magnetkiese mit einigen Procenten (3) Nickel und 3 bis 4 % Kupfer. Ein Absatz für Schwefelsäure ist in Sudbury nicht vorhanden. Dabei lassen sich die Erze wegen ihrer Dichtigkeit und ihres verhältnissmässig geringen Schwefelgehaltes nicht gut in Schachtöfen (Kilns, Kiesbrennern, Maletra-Oefen), wie sie für die Schwefelsäurefabrikation in Anwendung stehen, abrösten. Um für die Schwefelsäurefabrikation verwerthbare Röstgase zu erhalten, würde man sie mit anderen Erzen mischen oder in Gefässöfen rösten müssen. Diese Umstände, sowie der verhältnissmässig geringe Metallgehalt stehen dem Export der Erze in Gegenden, in welchen sich der Schwefelgehalt derselben verwerthen lässt, entgegen. Die beste Art der Verwerthung ist daher zur Zeit die Verarbeitung derselben auf Nickelstein an Ort und Stelle ohne Berücksichtigung der Verwerthung oder Unschädlichmachung der Röstgase. Die Röstung der Erze wird desshalb hier in Haufen ausgeführt.

In Schweden (Klefva, Sagmyrna) und Norwegen (Ringerickes Nickelwerk, Kragerö), in welchen Ländern die Nickelhütten zur Zeit grösstentheils ausser Betrieb stehen, liegen ähnliche Verhältnisse vor. Die Erze sind arm an Nickel, ein Markt für Schwefelsäure ist nicht vorhanden und der Grund und Boden ist nicht theuer. In diesen Ländern ist desshalb auch die Haufenröstung üblich.

Die Röstung in Stadeln erfordert, ebenso wie die Haufenröstung, einen erheblichen Aufwand an Zeit, verlangt aber ein grösseres Anlagekapital und höhere Arbeitslöhne als die Haufenröstung und belästigt die Gesundheit der Arbeiter beim Entleeren der Stadeln. Sie schliesst eine Verwerthung der Röstgase zur Herstellung von Schwefelsäure aus, gestattet

Digitized by Google

aber die theilweise Unschädlichmachung derselben durch ihre Ueberführung in hohe Essen. Bei richtiger Leitung des Zuges gestattet sie eine gleichmässigere Röstung und eine kürzere Röstzeit als die Haufenröstung. Bei schwefelreichen Erzen ist der Brennstoffaufwand ebenso gering wie bei der Haufenröstung. Das Erzklein lässt sich nur als Sohle und Decke verwenden oder es muss zusammengebacken werden.

Sie ist desshalb dort angebracht, wo eine Verwerthung der Röstgase nicht möglich ist, die nachtheiligen Einwirkungen derselben auf die Vegetation aber durch Einleiten derselben in hohe Essen nach Möglichkeit beschränkt werden müssen.

Man hat sie früher in Dillenburg (Isabellenhütte) und auf Sesiahütte bei Varallo in Piemont angewendet.

Schachtöfen sind in erster Linie für schwefelreiche Erze und zwar sowohl für Stückerze als auch für Erzklein dann anzuwenden, wenn die Röstgase auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen. Hierbei ist die Voraussetzung ein solcher Schwefelgehalt und eine solche Beschaffenheit der Erze, dass die Rösttemperatur durch die bei der Oxydation des Schwefels entbundene Wärme unterhalten wird und dass die Erze gehörig durchbrennen. Auch dürfen die Erze weder leicht sintern noch schmelzen, noch dürfen die Stückerze bei der Rösttemperatur decrepitiren.

In zweiter Linie werden Schachtöfen angewendet, ohne dass eine Verwerthung oder Unschädlichmachung der Röstgase beabsichtigt wird, wenn die Brennstoffe hoch und die Arbeitslöhne niedrig im Preise sind (wobei die Röstgase direct in die Atmosphäre entbunden oder durch Einleiten in hohe Essen theilweise unschädlich gemacht werden können), oder wenn die Erze schnell geröstet werden sollen. In solchen Fällen lassen sich Stückerze in Kilns, pulverförmige Erze in Gerstenhöfer- oder Maletra-Oefen rösten. Schwefelarme Stückerze werden in diesen Fällen mit Brennstoffen geschichtet, während bei pulverförmigen Erzen Flammenfeuerung zu Hülfe genommen werden kann.

Eine Benutzung von Schachtöfen zum Zwecke der Verwerthung der Röstgase der Nickelerze für die Schwefelsäurenfabrikation ist dem Verfasser nicht bekannt geworden.

In Dillenburg standen früher Schachtöfen für die Röstung der Nickelerze in Anwendung. Da die Erze (nickelhaltige Pyrite) stark mit Gangarten durchsetzt waren, musste die Rösttemperatur durch eingeschichteten Brennstoff aufrechterhalten werden.

Die Röstung in Flammöfen schliesst die Verwerthung der Röstgase für die Schwefelsäurefabrikation aus, erfordert die vorgängige Zerkleinerung der Erze und einen erheblichen Aufwand an Brennstoff und Löhnen; dagegen verläuft sie rasch und lässt sich genau dem gewünschten Grade der Entschwefelung anpassen.

Bei dem verhältnissmässig geringen Nickelgehalte der geschwefelten Nickelerze hat die Flammofenröstung wegen der hohen Kosten derselben

Digitized by Google

bis jetzt noch keine Anwendung zur Röstung der ersteren gefunden. Sie würde am Platze sein bei einem hohen Nickelgehalte der Erze und bei beabsichtigter rascher Production, wenn eine Verwerthung der Röstgase nicht beabsichtigt wird oder wegen der Beschaffenheit der Erze nicht thunlich ist, in welchen Fällen die Röstgase durch Einleiten in hohe Essen nach Möglichkeit unschädlich zu machen sind.

Die Gefässöfen erfordern einen erheblichen Aufwand an Brennstoff und Arbeitslohn, lassen aber die Unschädlichmachung und Verwerthung der Röstgase, sowie einen genauen Grad der Abröstung zu. Sie erfordern, wie die Flammöfen, eine vorgängige Zerkleinerung der Stückerze.

Bis jetzt haben sie wegen der hohen Kosten der Röstung noch keine Anwendung zum Rösten geschwefelter Nickelerze gefunden.

Sie sind am Platze bei beabsichtigter Schwefelsäurefabrikation aus Erzen, welche wegen zu geringen Schwefelgehaltes oder wegen Sinterns, Schmelzens oder Decrepitirens zur Röstung in Schachtöfen nicht geeignet sind.

Die Röstung in Haufen.

Dieselbe wird in der nämlichen Weise geführt wie die normale Haufenröstung der kupferkieshaltigen Pyrite oder Magnetkiese (s. Bd. I. S. 30).

Zu Sudbury in Canada werden die Erze, Nickel und Kupfer enthaltende Magnetkiese mit durchschnittlich 3 % Nickel und etwas über 3 % Kupfer, in Steinbrechern zu Stücken von 101 mm, 45 mm und 19 mm Seite zerkleinert und dann auf einer Holzunterlage zu Haufen von 1,5 bis 4,5 m Höhe, bis 25 m Länge und bis 12 m Breite vereinigt. Ein Haufen enthält 600 bis 3000 und mehr t Erz. In der Mitte erhalten sie eine kleine Esse zur Unterhaltung des Luftzuges und zum Abführen der Röstgase. Auf je 20 t Erz legt man 1 cord (3,568 cbm) Röstholz. Das Röstbett legt man auf eine 0,15 bis 0,25 m starke Lage von Erzklein, welches dann bis zu einer bestimmten Tiefe (gewöhnlich auf die Hälfte der Stücke) mitgeröstet wird. Auf das Röstbett legt man die gröbsten Stücke, lässt dann die Stücke von mittlerer Grösse und schliesslich das Erzklein folgen. Den ganzen Haufen umgiebt man mit einer 0,15 bis 0,20 m starken Decke von Schlich. Die Dauer der Röstung schwankt je nach der Grösse der Haufen zwischen 6 und 20 Wochen. Die Röstzeit eines Haufens von 1000 t Inhalt beträgt 60 bis 80 Tage.

Durch die (einmalige) Röstung wird der Schwefelgehalt der Erze von 30 bis 40 % auf 4 bis 7 % heruntergebracht[1]).

Auf dem gegenwärtig ausser Betrieb gesetzten Werke bei Klefva in Smaland (Schweden) wurden nickelhaltige Magnetkiese mit 1,08 bis 2,03 % Nickel und 0,38 bis 1,03 % Kupfer in Haufen mit Holzbett von 5000 schwedischen Centnern (à 42 kg) Inhalt einer einmaligen Röstung unterworfen. Zu Sagmyrna in Schweden (ebenfalls eingestellt) wurden Magnet-

[1]) The Mineral Industry 1894 p. 459.

Digitized by Google

kiese mit 0,6 % Nickel und 0,7 % Kupfer dreimal geröstet. Die Haufen hatten einen Inhalt von 300 bis 400 t Erz. Ein Haufen brannte 3 bis 4 Wochen.

In Norwegen wurden auf Ringeriges Nickelwerk (ebenfalls eingestellt) Magnetkiese mit 0,42 bis 1,75 % Nickel gleichfalls in Haufen der letztgedachten Grösse mit Holz geröstet. Die Röstung dauerte 1 bis 3 Monate. Die Erze wurden nach dem Rösten sortirt. Die schlecht gerösteten Erze wurden beim Rösten frischer Erze zugesetzt.

Röstung in Stadeln.

Eine Röstung geschwefelter Nickelerze in Stadeln fand früher auf Isabellenhütte bei Dillenburg und auf Sesiahütte bei Varallo in Piemont statt. Auf Isabellenhütte wurden die Stadeln später durch Schachtöfen ersetzt.

Auf der Sesiahütte bei Varallo[1]) in Piemont wurden nickelhaltige Pyrite mit 1,20 bis 1,44 % Nickel in Stadeln von 4 m Länge, 3 m Breite und 3 m Höhe in 2 Feuern geröstet. Der Einsatz in einen Stadel betrug 60 bis 80 t Erz. Zum Rösten desselben wurden 2 t Holz verbraucht.

Röstung in Schachtöfen.

Auf der schon seit längerer Zeit eingestellten Isabellenhütte bei Dillenburg wurden nickelhaltige Pyrite mit durchschnittlich 3 % Nickel und 5 % Kupfer in Kilns von 2 m Höhe, 1 $^{1}/_{3}$ m Weite und Tiefe am oberen Ende und $^{2}/_{3}$ m Weite und Tiefe am unteren Ende unter Einschichtung von Braunkohlen zur Unterhaltung der Rösttemperatnr geröstet. Die Röstgase wurden in eine 30 m hohe Esse geleitet. In 24 Stunden wurden 2 bis 3 t Erz geröstet.

Auch auf der Gap Mine in Pennsylvanien (gegenwärtig erschöpft) wurden Magnetkiese mit 1 $^{3}/_{4}$ % Nickel, 0,1 % Kobalt und 1 % Kupfer in Kilns geröstet[2]).

Das Verschmelzen der gerösteten Erze auf Nickelrohstein.

Nur bei schwefelarmen Erzen findet ein directes Verschmelzen derselben auf Nickelrohstein statt, wie es früher zu Kragerö in Norwegen bei fein in das Gestein eingesprengten Magnetkiesen mit 1,25 % Nickel der Fall war. Die Regel ist die Verschmelzung gerösteter Erze.

Die gerösteten Nickelerze stellen ein Gemenge von Oxyden, Sulfaten und unzersetzten Schwefelmetallen des Nickels, Kupfers und Eisens dar, in welchem der grösste Theil des Nickels und des Kupfers noch an Schwefel gebunden ist. In der Regel gesellen sich hierzu noch Arsen- und Antimonmetalle, arsensaure und antimonsaure Salze, sowie Quarz, Silicate und Calciumsulfat. In manchen Fällen sind auch geringe Mengen von Kobalt in der Form von Schwefelmetall, Oxyd und Sulfat im Röstgute enthalten.

---

[1]) Berg- u. H. Ztg. 1878 S. 185.

[2]) Berg- u. H. Ztg. 1874 S. 142. 1875 S. 58.

Digitized by Google

Durch das Verschmelzen der Erze mit Kohle und Zuschlägen soll das Eisen nach Möglichkeit verschlackt, das gesammte Nickel, Kobalt und Kupfer dagegen in einem Steine angesammelt werden. Die Verschlackung des Eisens geschieht durch Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul und dessen Bindung an Kieselsäure, sowie durch Zerlegung eines Theiles des Schwefeleisens durch Nickeloxydul und, wenn vorhanden, durch die Oxyde des Kupfers in Gegenwart von Kieselsäure und Kohle. Die Oxyde des Nickels und Kupfers werden hierbei durch das Schwefeleisen in Schwefelnickel bzw. Schwefelkupfer verwandelt, während eine entsprechende Menge Eisen in Silicat umgesetzt wird. Auch Nickelsilicat (welches durch Verschlackung von Nickel in einem gewissen Maasse gebildet wird), sowie in der nämlichen Weise entstandenes Kupfersilicat werden durch das Schwefeleisen unter Entstehung von Eisensilicat in Schwefelnickel bzw. Schwefelkupfer verwandelt. Kobaltsilicat lässt sich dagegen durch Schwefeleisen nicht in Schwefelkobalt überführen. Ein Theil der Oxyde des Nickels und Kupfers wird durch Kohlenoxyd und Kohle zu metallischem Nickel bzw. Kupfer reducirt. Das Nickel wird von dem vorhandenen Schwefelnickel aufgelöst. Das Kupfer verwandelt sich auf Kosten des Schwefels eines Theiles des Schwefeleisens in Schwefelkupfer. Das Eisen wird hierbei metallisch ausgeschieden, falls nicht das Schwefeleisen auf die bis jetzt noch nicht nachgewiesene Schwefelungsstufe des Halbschwefeleisens (Fe_2S) gebracht wird. Bis zum Nachweise der Existenz dieser Verbindung nimmt man daher am besten an, dass das Eisen als Metall ausgeschieden wird. Das letztere wird vom Einfachschwefeleisen ebenso aufgelöst wie das Nickel vom Einfachschwefelnickel. Auch kann etwa noch vorhandenes Eisenoxyd durch das metallische Eisen zu Oxydul reducirt und verschlackt werden. Ein weiterer Theil des Kupferoxyds wirkt, wie beim englischen Kupfergewinnungsprozesse, auf Schwefelkupfer ein. Das hierbei frei gewordene Kupfer schwefelt sich auf Kosten des Schwefeleisens. Das Nickelsulfat wird, soweit es nicht durch die Hitze in Nickeloxydul und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt wird, zu Schwefelnickel reducirt.

Das Kupfersulfat wird, soweit es nicht in Oxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt wird, zu Schwefelkupfer reducirt. Die Sulfate des Eisens werden in der Hitze theils direct in Eisenoxyd und Schwefelsäure bzw. Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, theils werden sie durch Kohlenoxyd in Eisenoxydul und Schweflige Säure verwandelt, während das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt wird.

Das gesammte Schwefelnickel und Schwefelkupfer sowie etwa vorhandenes Schwefelkobalt bilden mit dem unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen sowie mit dem in den gerösteten Erzen vorhanden gewesenen Schwefelnickel und Schwefelkupfer bzw. Schwefelkobalt den Nickelrohstein. So lange eine hinreichende Menge von Schwefeleisen vorhanden ist, kann nur ein kleiner Theil Nickel als Silicat in der Schlacke bleiben, weil sich

Digitized by Google

das Nickelsilicat mit Schwefeleisen zum grössten Theile in Schwefelnickel und Eisensilicat umsetzt. Ebenso wird verschlacktes Kupfer durch Schwefeleisen in Schwefelkupfer verwandelt. Das verschlackte Kobalt dagegen verbleibt in der Schlacke.

Die antimonsauren und arsensauren Salze werden theils zu Antimon- bzw. Arsenmetallen reducirt, theils wird ein Theil Antimon bzw. Arsen aus denselben verflüchtigt. Bei Anwesenheit von unzersetztem Pyrit wird ein Theil des Arsens aus den Arsenmetallen als Schwefelarsen verflüchtigt. Die zurückbleibenden Arsen- und Antimonmetalle gehen, wenn sie nur in geringen Mengen vorhanden sind, in den Stein über, anderenfalls scheiden sie sich, in erster Linie an Nickel und Kobalt gebunden, als Speise aus. Etwa vorhandener Gyps wird zu Schwefelcalcium reducirt, welches ähnlich wie das Schwefeleisen auf die Oxyde des Nickels und Kupfers einwirkt.

Quarz und Silicate werden verschlackt. Zur Schlackenbildung setzt man, falls die in dem Röstgute vorhandenen Oxyde des Eisens zur Bindung des Quarzes und der Silicate nicht genügen, basische Schlacken (von den Steinarbeiten) oder basische Erze zu, während bei basischer Beschaffenheit der Erze quarzige und thonige Erze oder saure Schlacken zugeschlagen werden. Sind die Erze zu stark geröstet (so dass eine Verschlackung von Nickel zu befürchten steht), so fügt man ungeröstete Erze zu, während man zu Erzen, welche zu schwach geröstet sind (und in Folge dessen eine grosse Menge nickelarmen Stein liefern) nickelhaltige Schlacken zusetzt.

Wenn möglich, setzt man die Beschickung so zusammen, dass ein Stein von 15 bis 25% Nickelgehalt erfolgt. Gewöhnlich muss man aber in Folge des geringen Nickelgehaltes der Erze auf einen Stein von geringerem Nickelgehalte hinarbeiten.

Die Schlacke darf weder zu reich noch zu arm an Kieselsäure sein. Ein zu hoher Kieselsäuregehalt der Schlacke macht dieselbe strengflüssig, so dass sie bei zäher Beschaffenheit leicht Steintheile mechanisch einschliesst, führt einen hohen Brennstoffverbrauch herbei und veranlasst bei ihrer hohen Schmelztemperatur die Reduction von Eisen aus der Beschickung. In der nämlichen Weise, wie bei der Gewinnung des Eisens im Hochofen das Eisen aus Oxyden und sogar aus Silicaten desselben reducirt wird, kann auch hier aus einer durch den hohen Gehalt an Kieselsäure zu schwerschmelzig gewordenen Beschickung das Eisen und mit ihm ein Theil des Nickels ausgeschieden werden. Dasselbe setzt sich dann gewöhnlich als sog. „Sau“ auf dem Boden des Schachtofens fest und ruft durch das Anwachsen der letzteren sehr bald das Einfrieren des Ofens hervor. Man geht daher erfahrungsmässig nicht gerne über 42% Kieselsäuregehalt der Schlacke hinaus.

Ein zu niedriger Kieselsäuregehalt bzw. ein zu hoher Eisengehalt der Schlacken macht dieselben specifisch schwer, so dass sie sich schwer vom Stein trennen und Theile desselben mechanisch einschliessen. Auch greifen sie, falls der Schachtofen aus Mauerwerk besteht, das letztere an, indem

Digitized by Google

sie in Folge ihrer basischen Beschaffenheit die Kieselsäure und die sauren Silicate desselben auflösen. Ferner wird aus diesen Schlacken in Folge ihres hohen Eisengehaltes leicht Eisen reducirt, welches sich gleichfalls als Sau auf dem Boden des Ofens absetzt und dadurch die Schmelzcampagnen abkürzt. Wenn nun auch ein zu niedriger Kieselsäuregehalt der Schlacken nicht so nachtheilig ist, wie ein zu hoher Gehalt derselben, so lässt man denselben doch erfahrungsmässig nicht gerne unter 24% herabsinken und nimmt als untere Grenze desselben 18% an.

Der zweckmässigste Kieselsäuregehalt der Schlacken liegt erfahrungsmässig zwischen 24 und 36%.

Hinsichtlich der Silicirungsstufe liegen derartige Schlacken, welche als Base hauptsächlich Eisenoxydul enthalten müssen, zwischen dem Singulo- und Bisilicate. In manchen Fällen stellen sie auch Gemenge von Sub- und Singulosilicaten sowie Singulosilicate dar.

Als Basen können bis zu einem bestimmten Grade ausser dem Eisenoxydul auch Kalk, Magnesia und Thonerde vorhanden sein. Indessen machen Magnesia und Thonerde die Schlacken schon bei verhältnissmässig geringen Mengen schwerschmelzig, während Kalk in grösserer Menge in denselben vorhanden sein kann.

Das Verschmelzen der Erze geschieht in Schachtöfen. In der neuesten Zeit sind dieselben ähnlich eingerichtet worden wie die neueren Schachtöfen zum Verschmelzen gerösteter eisenhaltiger Kupfererze (Bd. I. S. 90) mit kreisrundem, elliptischem oder rechteckigem Horizontalquerschnitt. Bei Anwendung derselben hat man die nämlichen Vortheile erzielt (grosses Durchsetzquantum und geringen Brennstoffverbrauch) wie beim Verschmelzen der Kupfererze in denselben. Oefen dieser Art sind daher grundsätzlich für das Verschmelzen gerösteter, geschwefelter Nickelerze anzuwenden. Auf den Werken der Canadian Copper Company bei Sudbury setzt man in einem Herreshof-Ofen mit Wassermantel von 2,7 m Höhe, 1,9 m langer Seite und 0,99 m kurzer Seite des Ofenquerschnitts im Formniveau in 24 Stunden 125 t Erz durch.

Die Höhe der Oefen hängt von dem Eisengehalte der Beschickung und der Art des Brennstoffs ab. Je höher die Oefen, um so leichter tritt in denselben eine Reduction von Eisen ein. Für eisenreiche Beschickungen sind daher niedrigere Oefen anzuwenden als für eisenärmere Beschickungen. Bei Anwendung von Holzkohlen sind unter sonst gleichen Verhältnissen höhere Oefen anzuwenden als bei Anwendung von Koks, weil sich die Verbrennung bei Holzkohlen stark in die Höhe zieht und daher bei niedrigen Oefen ein Theil derselben an der Gicht unnütz verbrennen würde.

Im Allgemeinen schwankt die Höhe zwischen 2 und 6 m. Bei Anwendung von Koks geht man selten über $4^1/_2$ m (vom Sohlstein bis zur Gicht) hinaus, während die Höhe bei Anwendung von Holzkohlen bis 6 m beträgt. Die Höhe von den Formen bis zur Gicht beträgt bei Koks 2 bis 3 m, bei Holzkohlen 4 bis 5 m. Zu Sudbury in Canada, wo man Oefen

Digitized by Google

mit Wassermantel und elliptischem Horizontalquerschnitt (Herreshof-Oefen) anwendet, beträgt die Höhe von der Formebene bis zur Gicht bei Koks 2 bis 3 m.

Der Horizontalquerschnitt der Oefen ist am besten kreisförmig, rechteckig oder oval. Die Windpressung schwankt, von besonderen Fällen abgesehen, zwischen 15 und 50 mm Quecksilbersäule. Den Durchmesser der Oefen bzw. die kurze Seite des Rechtecks macht man, je nachdem die Erze leicht- oder schwerschmelzig sind und bzw. je nachdem die Pressung niedrig oder hoch sein muss, in der Formebene von $^3/_4$ bis $1^1/_3$ m und lässt ihn sich nach der Gichtöffnung hin etwas vergrössern. (Für den Bau und die Abmessungen der Oefen gilt das Bd. I, S. 90 ff. über die Schachtöfen für das Verschmelzen der Kupfererze Gesagte.)

Die Formen sind möglichst symmetrisch an dem Umfange der Formscheibe zu vertheilen. (Bei den älteren Oefen befanden sich die Formen in der Hinterwand des Ofens.)

Die Erzeugung des Windes geschieht gegenwärtig grundsätzlich durch Kapselgebläse, sog. Blower.

Eine Erhitzung des Gebläsewindes findet nicht statt, weil andernfalls eine Reduction des Eisens eintreten würde.

Als Zustellungsart wendet man bei einem hohen Eisengehalte der Beschickung am besten die Spurofenzustellung an, da bei längerem Verweilen der geschmolzenen Massen im Ofen eine Ausscheidung von Eisen aus denselben und die Bildung von Sauen auf der Ofensohle zu befürchten ist. Die Behälter zum Sammeln des Nickelrohsteins (Spurtiegel) füttert man mit Ziegelsteinen oder Gestübbe. Mit Eisen gefütterte Behälter wendet man nicht an, da das Eisen durch den Nickelstein leicht zerstört wird.

In Schweden (Klefva, Sagmyrna) hat man auch die Sumpfofenzustellung angewendet.

Die Einrichtung eines zu Sudbury in Canada angewendeten Wassermantelofens ist aus den Figuren 318 und 319 ersichtlich. Die eingeschriebenen Maasse sind metrische (siehe auch Bd. I, Fig. 90 und 91).

X ist der aus stählernen Kesselblechen hergestellte Wassermantel. Der Wasserraum w zwischen denselben ist 0,0508 m weit. U ist das Windleitungsrohr. Der Ofen ist als Spurofen zugestellt. Die geschmolzenen Massen fliessen aus demselben durch das gekühlte Rohr i in das auf Rädern ruhende Sammelgefäss T. Das Rohr ist doppelwandig und besteht aus Bronce. Die Kühlung desselben geschieht durch Wasser. Das Sammelgefäss ist seitlich mit einem Wassermantel umgeben, hat einen abhebbaren Deckel und einen aus feuerfester Masse hergestellten Boden. Der Abfluss der Schlacke erfolgt durch die hoch liegende Schlackenrinne S, während das Abstechen des Steins durch das mit einem doppelwandigen Kühlrohr aus Bronce versehene Stichloch t geschieht. In dem Kühlrohr circulirt Wasser. Der Boden des Ofens wird durch eine tellerförmige Platte gebildet, auf welcher sich eine schwache Sandlage und dann eine Reihe

Digitized by Google

feuerfester Ziegel befindet. Auf der Ziegellage lässt man sich eine bis zum unteren Rande des Auges reichende Lage von erstarrten geschmolzenen Massen festsetzen, auf welchen die flüssigen Massen durch das Auge in den Vorheerd fliessen. Während des Betriebes stehen die flüssigen Massen stets über dem oberen Rande des Auges, so dass ein Durchblasen des Windes nicht möglich ist. Während des Abstechens wird die Schlackenöffnung im Vorheerde durch Thon verstopft, so dass auch hier der Wind nicht durchblasen kann.

Bei anderen Oefen dieser Art hat der Horizontalquerschnitt die Gestalt eines Rechtecks mit abgerundeten Ecken. Die langen Seiten desselben messen im Formniveau 1,828 m, die kurzen Seiten 0,914 m. Die

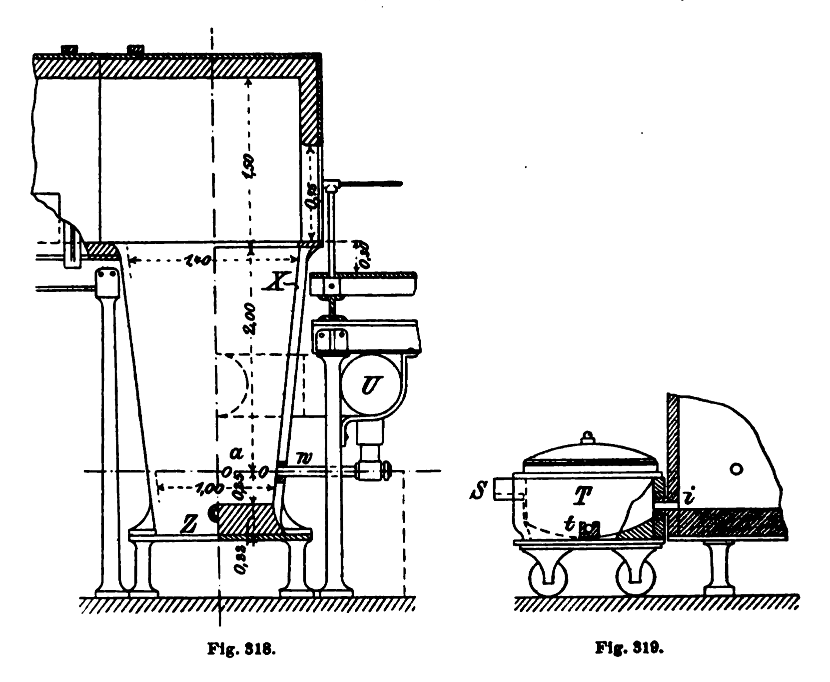


Fig. 318. Fig. 319.

Zahl der Düsen beträgt 12, 5 an jeder langen Seite und 1 an der Rückseite. Die Höhe des Ofens vom Formniveau bis zur Gicht beträgt gegen 2 m.

Der Betrieb beim Verschmelzen der gerösteten Nickelerze wird ähnlich geführt wie der Betrieb beim Verschmelzen der gerösteten Kupfererze.

Als Erzeugnisse desselben erhält man Nickelrohstein und Schlacke. Bei hohem Eisengehalte der Beschickung fallen „Eisensauen“, welche einen erheblichen Theil Nickel erhalten.

Der Nickelrohstein enthält je nach der Natur der Erze, aus welchen er erzeugt ist, sowie nach der Art der Röstung 3,5 bis 25 % Nickel.

Digitized by Google

Den geringsten Nickelgehalt von 3,25% enthielt der früher zu Krageröe in Norwegen aus Erzen, welche Magnetkies fein eingesprengt enthielten (mit 1,25% Nickelgehalt) und welche desshalb ungeröstet verschmolzen wurden, hergestellte Rohstein [1]).

Zu Klefva in Schweden [2]) wurde aus Erzen von der nachstehenden Zusammensetzung

	I. Qualität	II. Qualität
Ni	2,03	1,08
Co	0,10	0,07
Fe	57,68	43,24
Mn	0,12	0,20
Cu	0,38	1,03
S	33,52	24,45
SiO_2	0,40	14,75
Al_2O_3	0,20	4,32
CaO	0,12	2,73
MgO	0,09	2,04

ein Nickelrohstein hergestellt, welcher enthielt:

Ni	4,70
Cu	2,30
S	31,05
Fe	61,95

Der aus ähnlichen Erzen hergestellte Rohstein von Sagmyrna in Schweden enthielt 5% Nickel.

Der auf Ringeriges Nickelwerk [3]) in Norwegen aus Magnetkiesen mit 0,42 bis 1,75% Nickel hergestellte Rohstein enthielt 5 bis 6% Nickel und 3,6 bis 3,8% Kupfer. Die Zusammensetzung desselben war nach Schweder (B.- u. H. Ztg. 1878. S. 423)

	I	II
S	26,5	28,30
Fe	59,62	55,30
Ni	5,7	6,01
Cu	3,65	3,80
Rückstand	3,88	5,92

Der auf Sesia-Hütte aus Kiesen mit 2,2% Nickel hergestellte Rohstein hatte 7% Nickel.

Auf Isabellenhütte bei Dillenburg stellte man früher aus Erzen von 3% Nickel und 5% Kupfergehalt, welche aus nickelhaltigem Pyrit, Kupferkies und Serpentin bestanden, Rohstein von der nachstehenden Zusammensetzung dar [4]):

[1]) Balling, Metallhüttenkunde S. 570.
[2]) Balling, l. c. S. 568.
[3]) Schweder, B.- u. H. Ztg. 1879. S. 18, 79, 106, 122.
[4]) Schnabel, Preuss. Zeitschr. 1866. S. 108.

Digitized by Google

	Ni	Cu	Fe	S
I	19,44	22,30	35,20	22,00
II	14,30	14,92	44,90	26,04
III	18,11	13,39	42,46	26,04
IV	13,03	16,55	42,80	27,82

Der gegenwärtig zu Sudbury in Canada hergestellte Stein hat 15 bis 25% Nickelgehalt.

Auf der Ausstellung in Chicago vorhandene Proben dieses Steins enthielten[1]):

Ni	18	bis	25%
Cu	20	-	25 -
Fe	25	-	35 -
S	20	-	30 -

Ahn[2]) giebt die Zusammensetzung eines Rohsteins von Sudbury an wie folgt:

Ni	15,5
Cu	27
Fe	30
S	26
Co, Pt, Ag, Au	1,5

Der Schwefel des Nickelrohsteins ist mit Kupfer und Silber zu Halbschwefelmetallen (Cu_2S und Ag_2S), mit Nickel und Eisen zu einfachen Sulfureten (NiS und FeS) verbunden. Reicht er, wie es gewöhnlich der Fall ist, zur Bildung der einfachen Schwefelungsstufen von Nickel und Eisen nicht aus, so ist der Ueberschuss der gedachten Metalle, wie die Versuche von Schweder[3]) dargelegt haben, in den einfachen Schwefelungsstufen derselben im geschmolzenen Zustande aufgelöst. Beim Erkalten scheidet er sich aus. Die Existenz von Subsulfureten des Nickels und Eisens ist nach den Versuchen von Schweder unwahrscheinlich.

Die Schlacken stehen, wie schon erwähnt, zwischen Singulo- und Bisilicaten, gehen aber auch wohl zur Silicirungsstufe eines Gemenges von Sub- und Singulosilicaten herunter. Bei gutem Betriebe sollen dieselben so geringe Mengen von Nickel enthalten, dass sie abgesetzt werden können. Dem Verfasser standen nur sehr wenige vollständige Schlacken-Analysen zu Gebote.

Eine Schlacke, wie sie früher auf Isabellenhütte bei Dillenburg erzeugt wurde[4]), war zusammengesetzt wie folgt:

---

[1]) v. Ehrenwerth, Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago. Wien 1895.

[2]) v. Ehrenwerth, l. c.

[3]) Schweder, B.- u. H. Ztg. 1878. S. 409.

[4]) Kerl, Metallhüttenkunde S. 542.

Digitized by Google

Kieselsäure	38,56
Thonerde	7,16
Eisenoxydul	35,64
Kalkerde	13,55
Magnesia	4,79

Der Nickelgehalt ist nicht angegeben, soll sehr gering gewesen sein und nur von mechanisch eingeschlossenem Stein hergerührt haben.

Die Schlacke von Ringeriges Nickelwerk in Norwegen enthielt nach Schweder[1]) 0,108 % Nickel und 0,080 % Kupfer.

Die Schlacke von Sudbury soll hinsichtlich ihrer Silicirungsstufe zwischen Singulo- und Sesquisilicat liegen und 0,45 % Nickel sowie 0,4 % Kupfer enthalten. Eine Schlacke von Sudbury enthielt 38 % SiO_2, 43 % FeO, 4,5 % CaO, 10 % Al_2O_3, 2 % S, 0,45 % Ni, 0,40 % Cu und 2,5 % MgO.

Die Schlacken vom Erzschmelzen werden theils bei der nämlichen Arbeit und bei den Concentrationsarbeiten des Nickelrohsteins zugeschlagen, theils abgesetzt.

Die Eisensauen bestehen hauptsächlich aus metallischem Eisen, welchem Nickel und Kupfer sowie Schwefel-Kohlenstoff-, Silicium-, Arsen- und Antimonverbindungen beigemengt sind. Eisen und Nickel entstehen sowohl durch die Reduction ihrer Oxyde als auch durch Abscheidung aus dem geschmolzenen Rohstein, welcher häufig mit diesen Metallen übersättigt ist.

Eine Eisensau von Dillenburg enthielt:

Ni	4,85
Cu	1,40
Fe	88,17
Co	0,05
S	4,05
SiO_2	2,11

Eine Eisensau von Ringeriges Nickelwerk in Norwegen enthielt nach Schweder (l. c.)

S	10,34
Ni	18,11
Cu	2,7
Fe	68,85

Die Sauen werden, falls sich die Gewinnung ihres Nickelgehaltes lohnt, auf Heerden verblasen oder in Flammöfen mit Schwefelmetallen verschmolzen oder auf nassem Wege zu Gute gemacht.

[1]) l. c.

Digitized by Google

Beispiele für das Verschmelzen der gerösteten Erze auf Rohstein.

Auf Isabellenhütte bei Dillenburg[1]) wurden früher die in Kilns gerösteten Erze, welche im rohen Zustande 3 % Nickel und 5 % Kupfer enthielten und als Gangarten Kalkspath und Diorit führten, in Krummöfen von 1,5 m Höhe, 0,7 m Weite und 0,7 m Tiefe, welche als Spuröfen mit Brillenheerdvorrichtung zugestellt waren, mit einer Form in der Hinterwand bliesen und mit Nase schmolzen, dem Schmelzen auf Rohstein unterworfen. Die Windpressung betrug 15 bis 16 mm Quecksilbersäule. Die Beschickung bestand aus 100 G.-Th. geröstetem Erz und 63 G.-Th. Schlacke vom Erzschmelzen. In 24 Stunden wurden 2,2 t geröstetes Erz durchgesetzt. Der Koksverbrauch betrug 70 Th. auf 100 Th. Rohstein. Aus 100 G.-Th. Erz erhielt man 30 G.-Th. Rohstein mit 13 bis 19 % Nickel. Die Zusammensetzung der Schlacke ist oben angegeben.

Zu Klefva in Schweden[2]) wurden die oben angeführten Erze mit 1,08 bis 2,3 % Nickelgehalt nach vorgängiger Haufenröstung in als Sumpföfen zugestellten fünfförmigen Schachtöfen, welche theils mit Koks, theils mit Holzkohle betrieben wurden, verschmolzen. Die Oefen hatten oblongen Horizontalquerschnitt bei 1,27 m Breite und 1 m Tiefe. Der Ofensumpf ragte bis 0,88 m über die Ofenbrust hinaus. Die Höhe der Koksöfen betrug 3,84 m, die der Holzkohlenöfen 5,92 m. Die Beschickung bestand aus geröstetem und etwas rohem Erz, unreinen Erzschlacken und Schlacken vom Concentriren des Rohsteins. In 24 Stunden wurden 34 t Beschickung durchgesetzt. Aus derselben erhielt man 6,3 t Rohstein mit 4,7 % Nickelgehalt. Ueber den Brennstoffverbrauch sind Angaben nicht gemacht. Die Ofencampagnen dauern bei Anwendung von Koks 2 Monate, bei Anwendung von Holzkohlen 6 Monate.

In Sagmyrna in Schweden[3]) wurden nach Badoureau Erze, welche im ungerösteten Zustande 0,6 % Ni und 0,7 % Cu enthielten, nach vorgängiger Haufenröstung in Oefen mit trapezoidalem Horizontalquerschnitt von 4,15 m Höhe (3,80 m Höhe zwischen Formebene und Gicht) und 0,96 m Entfernung zwischen Vorder- und Hinterwand verschmolzen. Die Zahl der Formen betrug 5 und zwar 3 an der Hinterwand, 1 an jeder Seitenwand. (Die übrigen Abmessungen, die Windpressung und die Art der Zustellung des Ofens sind in der Quelle nicht angegeben.) In 24 Stunden wurden 10 bis 12 t Erz durchgesetzt. (Koksverbrauch ist nicht angegeben.) Der erhaltene Rohstein enthielt durchschnittlich 4 % Ni und 4,5 % Cu.

Auf Ringeriges Nickelwerk in Norwegen[4]) wurden geröstete Erze, welche im rohen Zustande einen Durchschnittsgehalt von 1,73 %

---

[1]) Schnabel l. c.

[2]) Balling, Metallhüttenkunde S. 566.

[3]) B.- u. H.-Ztg. 1878 S. 186.

[4]) Schweder l. c.

Digitized by Google

Nickel, 0,81 % Kupfer und 30 % Gangart besassen, nach vorgängiger Haufenröstung in Schachtöfen von 2 m Höhe, 1 m Tiefe und 1 m Breite, welche als Sumpföfen zugestellt waren und mit 3 Formen bliesen (1 an der Hinterwand, 1 an jeder Seitenwand) auf Rohstein mit 5 bis 6 % Nickel und 3,6 bis 3,8 % Kupfer verschmolzen. Die Beschickung bestand aus

100 G.-Th. Röstgut
25 „ Schlacke
21 „ Koks.

Das Durchsetzquantum sowie die Windpressung sind in der Quelle nicht angegeben. Die Schmelzcampagnen dauern nur 3 Wochen. Nach dieser Zeit sind die auf dem Boden des Ofens ausgeschiedenen Eisensauen so stark angewachsen, dass der Betrieb eingestellt werden muss und erst nach dem Ausbrechen der Sauen wieder aufgenommen werden kann.

Zu Kragerö in Norwegen[1]) wurden Erze mit 1,25 % Ni ungeröstet in 2,4 m hohen Schachtöfen unter Zuschlag von Raffinirschlacken (Schlacken von der Verarbeitung des Nickelrohsteins auf Nickelstein) auf einen Nickelrohstein mit nur 3 ½ % Nickel verschmolzen.

Auf Sesia-Hütte bei Varallo in Piemont[2]) werden kiesige Erze mit 1,20 bis 1,44 % Ni in als Brillenöfen zugestellten Schachtöfen von 2 m Höhe, 50 cm Weite und 60 cm Tiefe mit einer Form in der Hinterwand von 5 cm Rüsselweite bei einer Windpressung von 44 mm Quecksilbersäule auf einen Rohstein von 7 % Nickelgehalt verschmolzen. Die Beschickung bestand 1878 aus

100 G.-Th. Röstgut
28 „ Kalkstein
25 „ Thon
37 „ Schlacke vom Concentrationsschmelzen.

Auf 100 G.-Th. Beschickung wurden 15 G.-Th. Koks verbraucht.

In 24 Stunden wurden 5,4 t Beschickung durchgesetzt.

Aus 100 G.-Th. Erz erhielt man 32 G.-Th. Stein und 150 G.-Th. Schlacke.

Die Erze von Sudbury in Canada[3]) mit einem Nickelgehalte von durchschnittlich 3 % werden nach vorgängiger einmaliger Haufenröstung in runden oder elliptischen (Herreshof) Wassermantelöfen mit Spurofenzustellung und beweglichem, auf Rädern laufendem Vorheerd, welche von der Formebene bis zur Gichtöffnung eine Höhe von 2 bis 3 m besitzen, unter Zuschlag von nickelhaltigen Schlacken vom Verblasen des Steines

---

[1]) Dingler, Bd. 229 S. 376.

[2]) Badoureau. Annales des Mines 1877 S. 237. Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1878 S. 186.

[3]) Knut Styffe. Oesterr. Zeitschr. 1894 S. 309. Ehrenwerth l. c. S. 368.

Digitized by Google

im Bessemer-Converter auf einen Nickelrohstein von 15 bis 25 % Nickelgehalt und 20 bis 27 % Kupfergehalt verschmolzen.

Der Wassermantel hält die Temperatur so niedrig, dass der Fall von Eisensauen dadurch beschränkt oder vermieden wird.

Auf den Werken der Canadian Copper Company[1]) setzt man in Herreshoföfen von 2,7 m Höhe, 1,9 m langer Seite und 0,99 m kurzer Seite des Horizontalquerschnitts des Ofens im Formniveau in 24 Stunden 125 t Erz bei einem Koksverbrauch von 15 % durch. Das geröstete Erz hat eine derartige Zusammensetzung, dass Zuschläge nicht erforderlich sind. Man erhält hieraus 15 t Rohstein mit 20 bis 25 % Kupfer, 18 bis 23 % Nickel, und 20 bis 30 % Schwefel. Aus ausgesuchten reichen Nickelerzen erhält man öfters einen Stein mit bis 52 % Nickel.

2. Die Entfernung des Eisens aus dem Nickelrohstein oder das Raffiniren desselben.

Ist der Nickelrohstein kupferhaltig, so wird er entweder auf eine Kupfer-Nickel-Legirung oder auf Nickeloxydul bzw. Nickel verarbeitet.

Ist er kupferfrei, so wird er auf Nickeloxydul oder Nickel verarbeitet.

In beiden Fällen wird er zuerst durch Schmelzprozesse von seinem Eisengehalte befreit d. i. auf einen eisenfreien Nickelkupferstein bzw. auf einen eisenfreien Nickelstein verarbeitet.

Der eisenfreie Nickelstein wird tot geröstet und in diesem Zustande als Nickeloxydul in den Handel gebracht oder durch Reduction des letzteren in Metall verwandelt.

Soll der Nickelkupferstein auf eine Kupfer-Nickel-Legirung verarbeitet werden, so wird er tot geröstet und dann einem reducirenden Schmelzen unterworfen. Soll er dagegen auf Nickeloxydul bzw. Nickel verarbeitet werden, so wird er zuerst durch Entfernung des Kupfers auf einen kupferfreien Nickelstein verarbeitet, welcher letztere tot geröstet und zu Metall reducirt oder aber im tot gerösteten Zustande als Nickeloxydul in den Handel gebracht wird.

Ist der Nickelrohstein noch verhältnissmässig arm an Nickel bzw. an Nickel und Kupfer, so wird der Gehalt an diesen Metallen vor der Verarbeitung in der gedachten Weise durch Concentrationsarbeiten, durch welche gleichzeitig schon ein Theil Eisen entfernt wird, angereichert.

Wir haben daher zu unterscheiden:

---

[1]) The Mineral Industry 1894 S. 459. Transact. of the Americ. Inst. of Min. Eng. 1889. Levat, Mémoire sur les progrès de la Métallurgie du Nickel. Ann. des Min. 1892.


Digitized by Google

a) die Verarbeitung des kupferhaltigen Nickelrohsteins auf Nickelrohstein;
b) die Verarbeitung des kupferfreien Nickelrohsteins auf Nickelstein.

a) Die Verarbeitung des kupferhaltigen Nickelrohsteins auf Nickelkupferstein.

Da die meisten kiesigen Nickelerze kupferhaltig sind, so erhält man beim Verschmelzen derselben, wie dargelegt, einen kupferhaltigen Nickelrohstein.

Derselbe wird gewöhnlich auf Nickelkupferstein verarbeitet, welcher letztere zur Herstellung von Kupfernickel-Legirungen dient.

Soll aus kupferhaltigem Rohstein ein kupferfreies Nickeloxydul oder Nickel hergestellt werden, so wird derselbe besonderen, weiter unten beschriebenen Prozessen unterworfen.

Die Verarbeitung des Nickelrohsteins auf Nickelkupferstein, das sog. „Raffiniren" des Steins, besteht in einem oxydirenden Schmelzen desselben (zur Entfernung des Eisens) in Heerdöfen, Flammöfen oder Bessemer-Convertern. Ist der Nickelrohstein noch zu arm an Nickel, um mit Vortheil dem Raffiniren unterworfen werden zu können (wie es beispielsweise bei den skandinavischen Rohsteinen der Fall ist), so müssen dem Raffiniren Anreicherungsarbeiten, die sog. Concentrationsarbeiten, vorangehen, durch welche gleichzeitig auch ein grosser Theil Eisen entfernt wird. Dieselben bestehen in einem oxydirenden Rösten des Rohsteins und einem darauffolgenden Schmelzen des gerösteten Steins in Schachtöfen, seltener in Flammöfen oder in einem Verschmelzen desselben in Flammöfen ohne vorgänge Concentration (Röstschmelzen).

Wir haben daher zu unterscheiden:

α) die Verarbeitung von nickelarmem Rohstein auf Concentrationsstein;
β) das Raffiniren des Nickelrohsteins bzw. der Concentrationssteine.

α) Die Verarbeitung von nickelarmem Rohstein auf Concentrationsstein.

Das Concentriren des Nickelrohsteins besteht in einer oxydirenden Röstung desselben und in einem darauffolgenden Schmelzen des Röstgutes mit Kohle und kieselsäurehaltigen Körpern in Schachtöfen oder mit kieselsäurehaltigen Körpern in Flammöfen, oder schliesslich in einem Röstschmelzen des Steins (ohne vorgängige Röstung desselben) in Flammöfen. Die oxydirende Röstung soll soweit getrieben werden, dass bei dem darauffolgenden reducirenden Schmelzen der grössere Theil des Eisens verschlackt, das gesammte Nickel und Kupfer aber mit einem Theile des Eisens in

einem Stein angesammelt werden. Der Nickel- und Kupfergehalt des Steins sollen soweit angereichert werden, als es ohne Verschlackung erheblicher Mengen von Nickel erreichbar ist. Nur ausnahmsweise stellt man durch eine Wiederholung der Concentrationsarbeiten raffinirten Nickelstein dar.

Die Röstung des Rohsteins.

Die Röstung kann in Haufen, Stadeln, Schachtöfen, Flammöfen und Gefässöfen ausgeführt werden.

Die chemischen Vorgänge bei der Röstung des Rohsteins sind die nämlichen wie bei der Röstung der Erze. Als Product der Röstung erhält man ein Gemenge von Nickeloxydul, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd, von unzersetzten Schwefelmetallen und geringen Mengen von Sulfaten.

Die Haufenröstung hat die schon bei der Röstung der Erze in Haufen erwähnten Nachtheile. Sie entbindet die Röstgase in die Luft und veranlasst bei der Nothwendigkeit einer öfteren Wiederholung das Brachliegen eines werthvollen Kapitals. Sie hat den Vortheil, dass das Röstgut in Stückform in die Schachtöfen gelangt. Am besten wird sie in mit einem Dache versehenen Hallen ausgeführt, um das Auslaugen von Nickel- und Kupfersulfat durch Regen zu verhüten. Sie wird ähnlich ausgeführt wie die Erzröstung, nur sind die Haufen bei dem geringeren Schwefelgehalte des Steins und bei der kleineren Menge der zur Verfügung stehenden Steinbestände kleiner als die Erzhaufen (50 bis 200 t). Für eine hinreichende Entschwefelung des Steins sind gewöhnlich mehrere (3 bis 5) Feuer erforderlich. In den letzten Feuern werden zur Unterhaltung der Rösttemperatur erforderlichen Falles Brennstoffe (Holz und Holzkohlen) in den Haufen eingeschichtet. Nach jedem Feuer werden die gut gerösteten Theile des Haufens ausgehalten, die Decke und die schlecht gerösteten Theile dagegen nach vorgängigem Zerschlagen der Stücke mit den schlecht gerösteten Stücken anderer Haufen zu einem neuen Haufen vereinigt. Das Bett der Haufen besteht aus Reisigholz und Steinkohlen oder aus Scheitholz. Der Haufen brennt, je nach der Grösse desselben und dem Schwefelgehalte des Steines, mehrere Wochen bis mehrere Monate.

Die Haufenröstung lässt sich nur in solchen Gegenden ausführen, in welchen die Röstgase in das Freie entbunden werden dürfen und in welchen die Schwefelsäure keinen Werth hat.

Sie stand in Anwendung in Schweden und Norwegen.

Die Röstung in Stadeln ist nicht billiger als die Haufenröstung und belästigt die Gesundheit der Arbeiter beim Entleeren der Stadeln. Dagegen verläuft sie bei richtiger Leitung des Luftzuges rascher als die Haufenröstung und gewährt den Vortheil, die schädliche Einwirkung der Röstgase durch Einleiten derselben in hohe Essen zu beschränken oder ganz aufzuheben. Auch hier kommen die Steine in Stückform in die Schachtöfen. Auch bei der Stadelröstung sind im Interesse einer hinreichenden Entschwefelung des Steins mehrere Feuer erforderlich.

Digitized by Google

Sie steht bzw. stand in Anwendung in Schweden, Norwegen und in Piemont.

In Klefva[1]) fasste ein Stadel 50 t. Die Röstung dauerte 5 bis 6 Wochen. In Sagmyrna (Schweden) fasste ein Stadel 25 t Stein. Der letztere erhielt 4 bis 5 Feuer.

In der Sesiahütte bei Varallo in Piemont[2]) röstet man den Stein 4 Mal in Stadeln bei Einsätzen von 20 t. Die Dauer einer Röstung beträgt 5 bis 8 Tage. Bei der letzten Röstung schichtet man Koks ein. Zur Röstung von 20 t Stein wird 1 t Holz verbraucht.

Auf der Scopellohütte in Piemont[3]) stehen Wellner'sche Stadeln für die Steinröstung in Anwendung. Es sind das Stadeln ohne Rostbett mit geneigter Sohle, welche an einer der schmalen Seiten Rostfeuerungen besitzen. Die Länge einer Stadel beträgt bei 4 Rostfeuerungen 2,5 bis 3 m i. L., die Weite 3 bis 3,5 m. (Siehe Metallhüttenk. Bd. I, S. 45.) Dieselben fassen bis 25 t Stein. Der Stein auf Scopellohütte erhält 2 bis 4 Feuer. Die Röstung eines Einsatzes dauert 15 Stunden.

Die Röstung in Schachtöfen lässt sich anwenden, wenn die Röstgase unschädlich gemacht bzw. auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen. Bedingung für diese Art der Röstung ist ein nicht leicht sinternder Stein. In diesem Falle wird sich die Röstung des Nickelrohsteins in Kilns in der nämlichen Weise ausführen lassen, wie die Röstung des Kupfersteins und Bleisteins.

Bis jetzt ist diese Art der Röstung noch nicht angewendet worden.

Die Röstung in Flammöfen ist die beste Art der Röstung für den Fall, dass eine Unschädlichmachung bzw. Verwerthung der Röstgase nicht erfolgen soll. Sie gestattet die Röstung des Steins in der kürzesten Zeit und eine genaue Abröstung desselben bis zu dem gewünschten Grade. Sie hat allerdings ausser einem vergleichsweise hohen Brennstoffverbrauch den Nachtheil, dass der Stein Pulverform erfordert und in dieser Gestalt in die Schmelzschachtöfen gelangt. Die Röstgase lassen sich durch Einleiten in hohe Essen theilweise unschädlich machen.

Für die Röstung empfehlen sich die nämlichen Flammöfen wie die in Band I beschriebenen Flammöfen für die Röstung des Kupfersteins.

Eine Röstung des Rohsteins in Flammöfen stand früher auf Isabellenhütte bei Dillenburg in Anwendung[4]).

Man röstete daselbst den 13 bis 20 % Ni, 16 bis 23 % Cu und 22 bis 27 % S enthaltenden Rohstein in Krählöfen von der Gestalt und den Abmessungen des unteren Ofens der älteren Mansfelder Doppelöfen in Einsätzen von $^1/_2$ t in 10 Stunden ab. Auf $^1/_2$ t Stein wurde $^1/_5$ t Steinkohle

[1]) Balling, l. c.
[2]) Badoureau. B.- u. H. Ztg. 1878 S. 186.
[3]) Badoureau l. c. S. 186.
[4]) Schnabel l. c.

Digitized by Google

verbraucht. Von dem Schwefelgehalte wurden 71 % durch die Röstung entfernt.

Die Röstung lässt sich vortheilhafter in Fortschaufelungsöfen und mechanischen Röstöfen ausführen als in den Oefen der gedachten Art.

Die Gefässöfen gestatten die Verwendung der Röstgase für die Schwefelsäurefabrikation, erfordern aber, wie die Flammöfen, die vorgängige Zerkleinerung des Steins und einen verhältnissmässig hohen Brennstoffaufwand. Sie sind bis jetzt bei der Röstung des Nickelrohsteins noch nicht zur Anwendung gelangt. Sie würden am Platze sein, wenn die Röstgase von leicht sinterndem Stein, welcher sich zur Röstung in Schachtöfen nicht eignet, zur Schwefelsäurefabrikation benutzt werden sollen.

Das Verschmelzen des gerösteten Nickelrohsteins auf concentrirten Nickelstein.

Das Verschmelzen des aus Oxyden, Sulfaten und unzersetzten Schwefelmetallen bestehenden gerösteten Rohsteins geschieht in Schachtöfen oder in Flammöfen. Die letzteren werden in England angewendet, während in Skandinavien und auf dem Continente Schachtöfen benutzt werden.

Die Flammöfen haben den Vorzug vor den Schachtöfen, dass in ihnen eine Bildung von Eisensauen nicht eintritt.

Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins in Schachtöfen.

Als Schachtöfen wendet man die nämlichen Oefen wie bei der Verarbeitung der Erze an. Dieselben dürfen nicht zu hoch sein, weil sonst das Kohlenoxydgas seine reducirende Wirkung zu sehr geltend macht, so dass man Eisensauen erhält. Zur Beschränkung der Bildung dieser Sauen stellt man die Oefen als Spuröfen und häufig als Spuröfen mit 2 Augen, sogen. „Brillenöfen“ zu. Die Zustellung als Sumpf- und Tiegelöfen hat den Nachtheil, dass sich Eisensauen im Ofen ausscheiden.

Zur Verschlackung des Eisens schlägt man saure Schlacken von der Erzarbeit oder quarzige Erze oder mit sauren Silicaten gemengte Erze in solcher Menge zu, dass eine Singulosilicatschlacke entsteht. Die Windpressung beträgt 15 bis 30 mm Quecksilbersäule.

Die chemischen Vorgänge sind die nämlichen wie beim Verschmelzen der gerösteten Erze, mit dem Unterschiede, dass Erden nicht zu verschlacken sind.

Als Erzeugnisse erhält man concentrirten Nickelstein und Schlacke, häufig auch Eisensauen. Ist der concentrirte Stein noch arm an Nickel, wie es früher auf einigen Werken in Skandinavien der Fall war, so muss die Concentration desselben durch Rösten und Schmelzen wiederholt werden. Auch hat man wohl durch Wiederholung der Concentration das Eisen bis auf Bruchtheile aus dem Stein entfernt und den letzteren tot geröstet und dann zu Kupfernickel reducirt. Diese Art der Herstellung

Digitized by Google

eines eisenfreien Steins ist aber unvollkommener in ihren Ergebnissen, zeitraubender und theurer als das weiter unten beschriebene Raffiniren des concentrirten Steins.

Der auf der Isabellenhütte bei Dillenburg aus Rohstein von 13 bis 19 % Nickelgehalt, 14 bis 22 % Kupfergehalt und 35 bis 44 % Eisengehalt hergestellte concentrirte Stein hatte die nachstehende Zusammensetzung[1]):

	I.	II.	III.
Cu	34,49	35,68	49,66
Ni	28,69	32,93	30,19
Fe	15,58	13,03	9,24
S	21,15	18,17	10,91

Der concentrirte Stein von Klefva in Schweden enthielt 52 bis 57 % Nickel und 22 bis 28 % Kupfer, der von Sagmyrna in Schweden 25 bis 26 % Ni, 25 bis 30 % Cu, 26 % Fe und 25 bis 30 % S, der von Kragerö in Norwegen 30 % Nickel und 15 % Kupfer, der von Sesiahütte bei Varallo 28 bis 32 % Nickel, 48 bis 52 % Eisen und 20 % Schwefel, der von St. Blasien 24 bis 26 % Ni.

Nickel und Eisen sind im Concentrationsstein theils als einfache Schwefelmetalle, theils als in den letzteren aufgelöste Metalle vorhanden. Beim Erkalten des geschmolzenen Steins scheiden sich häufig die gedachten Metalle in grösseren Krystallen aus.

Ein sehr armer Concentrationsstein wurde nach Schweder (l. c.) auf Ringeriges Nickelwerk in Norwegen aus Rohstein mit 5 bis 6 % Ni erzeugt. Derselbe enthielt nur 10 bis 12 % Ni und 7 bis 10 % Cu, wahrscheinlich in Folge einer sehr unvollkommenen Röstung des Rohsteins.

Die Zusammensetzung der Concentrationsschlacke von Aurorahütte bei Gladenbach zeigte nach Ebermayer die nachstehende Zusammensetzung[2]):

Kieselsäure	39,368
Thonerde	9,696
Eisenoxydul	36,859
Kupferoxyd	0,521
Nickeloxydul	1,137
Magnesia	6,871
Kalk	5,865
Kali	0,207
Natron	0,994

Eine Concentrationsschlacke von Klefva in Schweden war zusammengesetzt wie folgt[3]):

---

[1]) Schnabel l. c.

[2]) Schnabel l. c.

[3]) Kerl, Metallhüttenk. S. 543.

Digitized by Google

Kieselsäure	28,09
Thonerde	3,50
Eisenoxydul	60,52
Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Manganoxydul	1,44
Schwefel	0,58

Die Concentrationsschlacke wird zur Ausgewinnung ihres Nickelgehaltes beim Erzschmelzen zugesetzt.

Die Eisensäue sind ähnlich zusammengesetzt wie die beim Erzschmelzen fallenden Säue.

Eine Sau von Ringeriges Nickelwerk in Norwegen enthielt 20 % Nickel und 1,5 % Kupfer.

Die Sauen werden beim Erzschmelzen zugesetzt oder auf Verblaseheerden verarbeitet.

In Klefva in Schweden[1]) wurde der in Stadeln geröstete Rohstein, welcher im ungerösteten Zustande 3 bis 4 % Ni enthielt, in 1,48 m hohen Schachtöfen mit einer Form in der Hinterwand unter Zuschlag von Quarz auf einen Concentrationsstein von 45 bis 57 % Ni bei einem Verbrauch von 1 G.-Th. Koks auf 4 G.-Th. gerösteten Rohstein verschmolzen.

Auf Ringeriges Nickelwerk in Norwegen wurde der geröstete Rohstein, welcher im rohen Zustande 5 bis 6 % Nickel enthielt, in 2 m hohen Schachtöfen auf einen Concentrationsstein von nur 10 bis 12 % Nickel und 7 bis 10 % Kupfer verschmolzen.

Die Beschickung bestand aus:

100	G.-Th.	geröstetem Rohstein,
25	-	Schlacken,
6—7	-	Sand,
5	-	Kalk,
22	-	Koks.

Die Campagnen dauerten in Folge des Falles nickelreicher Eisensauen (von 19 bis 20 % Nickelgehalt) nur 8 bis 10 Tage.

Zu Kragerö in Norwegen[2]) wurde gerösteter Rohstein, welcher ungeröstet 3 bis 4 % Nickel enthielt, in 1,3 m hohen, 95 cm breiten und 63 cm tiefen Schachtöfen auf einen concentrirten Stein mit 30 % Nickel und 15 % Kupfer verschmolzen. Dieser Stein wurde geröstet und dann in dem nämlichen Ofen auf einen Stein mit 60 % Nickel, 30 % Kupfer und 10 % Schwefel verschmolzen. Der letztere wurde totgeröstet und auf Kupfernickel verschmolzen.

Auf Sesiahütte[3]) bei Varallo wurde der geröstete Rohstein, welcher

[1]) Balling l. c.

[2]) Dingler, Bd. 229, S. 376.

[3]) Badoureau l. c.

Digitized by Google

ungeröstet 7 % Nickel und Kobalt enthielt, in Schachtöfen unter Zuschlag von 42 % Quarz auf einen Concentrationsstein von 28 bis 32 % Nickel, 48 bis 52 % Eisen und 20 % Schwefel verschmolzen. Das tägliche Durchsetzquantum betrug 8,5 t. Aus 100 Th. Rohstein erhielt man 22 Th. Concentrationsstein. Zur Herstellung von 100 G.-Th. Concentrationsstein wurden 17,5 G.-Th. Koks verbraucht. (Die Abmessungen des Ofens sind in der Quelle nicht angegeben.)

Auf Isabellenhütte bei Dillenburg wurde der in Flammöfen geröstete Rohstein, welcher ungeröstet 13 bis 19 % Nickel enthielt, in Schachtöfen auf concentrirten Stein von 28 bis 30 % Ni und 34 bis 49 % Cu verschmolzen. Die Oefen waren Krummöfen mit einer Form in der Hinterwand von 1,5 m Höhe, 0,7 m Weite und 0,7 m Tiefe, welche als Spuröfen mit Brillenheerd zugestellt waren. Die Windpressung betrug 15 mm Quecksilbersäule. Die Campagnen dauerten 14 Tage bis 3 Wochen. Aus 100 G.-Th. Rohstein erhielt man 32 G.-Th. concentrirten Stein. In 24 Stunden wurden 1,25 t gerösteten Steins durchgesetzt. Der Koksverbrauch betrug 55 G.-Th. auf 100 G.-Th. Rohstein, war also ein sehr hoher und durch die niedrigen Oefen bedingt.

Das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins in Flammöfen.

Die Flammöfen für das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins sind ebenso eingerichtet wie die Flammöfen für das Concentriren der Kupfersteine nach dem englischen Verfahren (s. Bd. I, Metallhüttenkunde, S. 131 ff.).

Dem gerösteten Steine setzt man zur Verschlackung des Eisens noch eine gewisse Menge Quarz oder Glas zu. Zum Theil wird das Eisen durch das Quarzfutter des Heerdes verschlackt.

Die schon oben berührten chemischen Vorgänge beim Verschmelzen des gerösteten Rohsteins bestehen darin, dass das Eisenoxyd durch das im Stein vorhandene unzersetzte Schwefeleisen unter Bildung von Schwefliger Säure zu Eisenoxydul reducirt und verschlackt wird, dass ein weiterer Theil des Schwefeleisens durch Nickeloxydul und die Oxyde des Kupfers in Eisenoxydul verwandelt und verschlackt wird, während die Oxyde des Nickels und Kupfers gleichzeitig in Schwefelmetalle verwandelt werden, dass die Oxyde des Kupfers sich mit unzersetztem Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure zerlegen. Das Kupfer verwandelt sich auf Kosten des Schwefels eines Theils des Schwefeleisens in Schwefelkupfer. Das ausgeschiedene Eisen wird theils vom Stein aufgenommen, theils verwandelt es einen entsprechenden Theil Eisenoxyd in Eisenoxydul, welches letztere wieder verschlackt wird. Eine Einwirkung des Nickeloxyduls auf Schwefelnickel findet nicht statt.

Die verschiedenen Schwefelmetalle vereinigen sich zu concentrirtem Stein.

Diese Art der Concentration stand früher zu Sagmyrna in Schweden

Digitized by Google

in Anwendung, wo Nickelstein von 13 bis 14 % Nickelgehalt, welcher zur Entfernung eines Theiles des Eisens vorher mit verdünnter Schwefelsäure behandelt worden war, geröstet und dann unter Zuschlag von Quarz im Flammofen auf einen Stein von 35 % Nickelgehalt und 40 % Kupfergehalt und 0,4 % Eisengehalt verarbeitet wurde.

Das Röstschmelzen des Nickelrohsteins in Flammöfen.

Dasselbe geschieht in der nämlichen Art wie das Röstschmelzen des Kupfersteins in England. Der Stein wird in den mit einem Quarzheerd versehenen Flammofen ungeröstet eingesetzt und nach vorgängiger theilweiser Röstung, wodurch ein Theil Schwefel entfernt und das Eisen oxydirt wird, bei gesteigerter Hitze unter Zusatz von Quarzsand geschmolzen. Das Eisen wird verschlackt, während das Nickel und das vorhandene Kupfer in einen Stein übergehen. Der Prozess ist beendigt, wenn die aus dem Ofen genommenen Proben die Entfernung des grössten Theiles des Eisens anzeigen. Derselbe dauert gegen 8 Stunden. Täglich werden in einem Ofen in England 2 t Stein bei einem Aufwand von 2 t Steinkohlen verarbeitet. Man erhält Steine, welche nur noch $2^1/_2$ bis 3 % Eisen enthalten. Die Schlacke enthält noch 2 bis $2^1/_2$ % Nickel. Sie wird beim ersten Schmelzen zugesetzt. Durch Wiederholung des Röstschmelzens (welches als Raffiniren des Nickelsteins anzusehen ist) wird der Eisengehalt auf 0,50 bis 0,75 % heruntergebracht[1]).

β) Das Raffiniren des Nickelrohsteins bzw. der Concentrationssteine.

Das Raffiniren der Steine von hinreichendem Nickelgehalte besteht in einem oxydirenden Schmelzen derselben, wodurch das Eisen (mit einem entsprechenden Theile Schwefel) in Oxydul übergeführt und verschlackt wird. Das Eisen lässt sich auch durch eine oxydirende Röstung der Steine und ein darauf folgendes reducirendes Schmelzen des Röstgutes in Schachtöfen bzw. durch Wiederholung dieser Operationen entfernen. Diese Art der Reinigung des Steins von Eisen ist indess langwieriger, theurer und weniger vollkommen als die Reinigung durch oxydirendes Schmelzen. Auch durch Rösten des Steins und Schmelzen desselben in Flammöfen lässt sich das Eisen entfernen. Aber auch diese Art der Reinigung ist theurer als das blosse oxydirende Schmelzen des ungerösteten Steins.

Je geringer die Menge des aus dem Steine zu entfernenden Eisens ist, um so schneller und weniger verlustreich verläuft das oxydirende Schmelzen. Steine unter 16 % Nickelgehalt unterwirft man nur ausnahmsweise dem oxydirenden Schmelzen und erhält, wenn nicht grosse Verluste an Nickel durch Verschlackung eintreten sollen, einen Stein, welcher immer

---

[1]) Levat, Ann. des Mines 1892, Livre 2, p. 141—244.

Digitized by Google

noch gewisse Mengen von Eisen enthält und häufig noch einer weiteren Reinigung bedarf.

Die Apparate für das oxydirende Schmelzen sind Heerde, Converter oder Flammöfen. In den Heerden können nur kleine Mengen von Stein verarbeitet werden. Auch ist der Betrieb derselben mit einem hohen Brennstoff- und Arbeitsaufwande verbunden. Sie wurden früher in Skandinavien und auf dem Continente angewendet, sind aber wegen der gedachten Nachtheile zur Zeit ausser Gebrauch gekommen.

Die Converter gestatten die Verarbeitung grosser Mengen Stein in der kürzesten Zeit, bedürfen nur sehr geringer Mengen von Brennstoff (zum Einschmelzen des Steins, falls derselbe nicht unmittelbar aus den Oefen, in welchen er erzeugt ist, in die Converter eingelassen wird) und lassen eine vollständigere Entfernung des Arsens und Antimons zu als Heerde und Flammöfen. Dagegen erfordern sie einen erheblichen Aufwand an Kraft zum Betriebe des Gebläses, bedürfen grosser Mengen von feuerfestem Materiale zur Ausfütterung und zu Reparaturen des Futters und entbinden während des Betriebes grosse Mengen von Schwefliger Säure, welche sich nur schwierig unschädlich machen lassen.

Trotz dieser Nachtheile verdienen sie den Vorzug vor den Flammöfen bei billiger Betriebskraft, unreinen Steinen, hohen Brennstoffpreisen und niedrigen Preisen der feuerfesten Materialien. Sie stehen mit gutem Erfolge zu Sudbury in Canada und auf dem Continente in Anwendung.

Die Flammöfen gestatten einen billigeren Betrieb als die Heerdöfen und erfordern rohe Brennstoffe. Dabei sind die aus denselben austretenden Gase verhältnissmässig arm an Schwefliger Säure und lassen sich durch Einleiten in hohe Essen zum Theil unschädlich machen. Sie sind an solchen Orten am Platze, an welchen die Converter wegen der Schwierigkeit der Unschädlichmachung der Schwefligen Säure oder wegen zu kleiner Production nicht angewendet werden können und wo die Steinkohlen sehr billig sind. Sie stehen besonders in England in Anwendung.

Die chemischen Vorgänge sind bei Anwendung der gedachten Apparate die gleichen, nur verlaufen dieselben in den Convertern schneller als in Heerden und Flammöfen.

Durch den Sauerstoff der Luft wird das Eisen in Oxydul verwandelt und durch die Kieselsäure des Ofenfutters oder durch zugeschlagene kieselsäurehaltige Körper verschlackt. Ausser dem Eisen werden auch Nickel und Kupfer in einem gewissen Maasse zu Kupferoxydul bzw. Nickeloxydul oxydirt. Das Nickeloxydul setzt sich mit noch unzersetztem Schwefeleisen in Eisenoxydul und Schwefelnickel um. Das Kupferoxydul zerlegt sich mit Schwefelkupfer in Kupfer und Schweflige Säure, mit Schwefeleisen in Schwefelkupfer, Eisen, Eisenoxydul und Schweflige Säure. Das ausgeschiedene Kupfer entzieht dem noch unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen so viel Schwefel, als zur Bildung von Schwefelkupfer er-

Digitized by Google

forderlich ist, während ein entsprechender Theil Eisen ausgeschieden wird. Das letztere geht in den Stein über.

Schliesslich erhält man einen aus Schwefelkupfer und Schwefelnickel bestehenden Stein, welcher nur noch Bruchtheile von Procenten des Eisens enthält.

Das Raffiniren des Steins im Heerde.

Der Heerd ist ebenso eingerichtet wie der kleine Gaarheerd zum Gaarmachen des Kupfers (Bd. I, S. 172). Er stellt eine in Quarz- oder Sandsteinpulver eingeschnittene, der Gestalt der Halbkugel sich nähernde Vertiefung dar, über welcher sich ein Rauchfang befindet. Er fasst je nach seiner Grösse 80 bis 260 kg Stein. Vor dem Heerde befindet sich gewöhnlich ein kleiner Schlackenheerd, in welchem sich die aus ersterem ablaufende Schlacke ansammelt. Der Nickelkupferstein wird entweder durch ein im tiefsten Theile des Heerdes befindliches Stichloch in eine vor dem Heerde befindliche Vertiefung abgelassen oder aus dem Heerde nach dem Erstarren ausgehoben. Der in der Hinterwand des Heerdes befindlichen Form giebt man ein Stechen von 22 bis 32°.

Auf Isabellenhütte bei Dillenburg[1]) hatte der aus gepulvertem Sandstein hergestellte Heerd 36 cm Durchmesser und 21 cm Tiefe. Der Einsatz in denselben betrug 85 kg Stein. Der Wind wurde durch eine kupferne Form von 22° Stechen auf den Heerd geleitet. Die Pressung des Windes betrug 30 mm Quecksilbersäule.

Nachdem der Heerd durch Holzkohlen gehörig abgewärmt war, wurde der concentrirte Stein über Koks eingeschmolzen. Nach Ablauf von 1 3/4 Stunden war das Einschmelzen beendet. Es wurde nun der Brennstoff vom Heerde entfernt, die auf der Oberfläche des Steins schwimmende Schlacke kalt geblasen und abgehoben. Alsdann wurde wieder Brennstoff aufgedeckt und so lange verblasen, bis sich wieder eine gewisse Menge Schlacke gebildet hatte, welche in der nämlichen Weise entfernt wurde. Das Zeichen der Entfernung des Eisens aus dem Stein war das Eintreten eines emailartigen Glanzes der erstarrten Schlacke, welcher gewöhnlich 3/4 Stunden nach beendigtem Einschmelzen erschien. Die Verarbeitung eines Einsatzes dauerte 2 1/2 Stunden. Der Nickelkupferstein wurde nach dem Abstellen des Windes in eine in der Hüttensohle befindliche, mit Gestübbe ausgeschlagene Vertiefung abgestochen, wodurch er die Gestalt einer 1,3 m langen, 0,3 breiten und 5 cm dicken Platte erhielt. In 24 Stunden wurden im Durchschnitt 675 kg Stein verblasen. Aus 100 G.-Th. concentrirtem Stein (von 28 bis 32 % Nickelgehalt und 34 bis 49 % Kupfergehalt) erhielt man 62 G.-Th. Nickelkupferstein mit 39 bis 42 % Nickel und 40 bis 42 % Kupfer. Zur Herstellung von 100 G.-Th. Nickelkupferstein verbrauchte man 72 G.-Th. Koks. Der

---

[1]) Schnabel l. c.

Digitized by Google

Heerd erforderte 2 Mann Bedienung. Die nähere Zusammensetzung des Nickelkupfersteins ist aus den nachstehenden Analysen von Fresenius ersichtlich.

	I.	II.	III.
Cu	42,81	44,70	40,72
Ni	40,97	39,68	42,38
Co	0,26	0,64	0,78
Fe	0,23	0,20	0,48
Sb	0,04	0,90	1,22
As	0,16	0,07	0,04
S	15,19	13,55	13,95
Rückstand	0,04	0,02	0,14

Dieser Stein stellt ein Gemenge von Schwefelmetallen und Metallen (nebst Arsen- und Antimonmetallen) dar.

Wie ersichtlich, ist das Eisen bis auf Bruchtheile von Procenten aus dem Stein entfernt.

Diese letzten Antheile von Eisen aus dem Stein zu entfernen, ist nicht rathsam, weil sich dabei Nickel in erheblichem Maasse verschlacken würde.

Auch Antimon und Arsen sind in erheblicher Menge im Nickelkupferstein zurückgeblieben.

Die Verblaseschlacke enthält Nickel theils chemisch gebunden, theils wegen ihres hohen spec. Gewichtes mechanisch beigemengt.

Die Zusammensetzung einer derartigen Schlacke von Aurorahütte bei Gladenbach, wo das Verblasen in der nämlichen Weise ausgeführt wurde wie in Dillenburg, ergiebt sich aus der nachstehenden Analyse von Ebermayer.

$Si\,O_2$	36,291
$Al_2\,O_3$	10,710
Fe O	48,690
Cu O	1,074
Ni O	2,142
Co O	0,262
Mg O	0,309
Ca O	0,680
Alkalien	Spuren

Der Metallverlust beim Verblasen betrug auf Isabellenhütte 19 % Cu und 4,9 % Ni. Die gedachten Metalle fanden sich zum grössten Theil in der Schlacke wieder, welche letztere beim Erzschmelzen zugesetzt wurde.

Zu Klefva in Schweden[2]) wurden in den aus Quarzsand hergestellten Heerd gegen 250 kg Stein eingetragen. Die Form hatte ein Stechen von

---

[1]) Schnabel l. c.

[2]) Balling l. c.

Digitized by Google

32°. Zur Verschlackung des Eisens wurde zeitweise Quarzsand auf das Metallbad gestreut. Als Brennstoff wurden Holzkohlen benutzt. Der verblasene Stein, Gaarstein genannt, hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Ni	61,06
Cu	30,73
S	7,79
Fe	0,42

Auf Ringeriges Nickelwerk[1]) in Norwegen wurde ein armer Stein von nur 10—12 % Nickel- und 7 bis 10 % Kupfergehalt dem Verblasen unterworfen. Man erhielt hierbei einen Stein, welcher noch soviel Eisen enthielt, dass er einer weiteren Reinigung, welche in Flammöfen ausgeführt wurde, unterworfen werden musste. Der im Heerde verblasene Stein enthielt:

Ni	40 bis 50 %
Cu	20 - 30 -
Fe	6 - 10 -
S	20 - 22 -

Das Raffiniren des Steins im Flammofen.

Die Raffinir-Flammöfen sind ähnlich eingerichtet wie die englischen Flammöfen zum Concentriren der Kupfersteine. Der Heerd besteht aus Quarz.

Man setzt zur Verschlackung des Eisens Quarz zu. Auch wird wohl noch Schwerspath zugesetzt.

Nach Schweder (l. c.) soll die Kieselsäure aus dem Baryumsulfat unter Bildung von Baryumsilicat Schwefelsäure austreiben, welche in Schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Der so entbundene Sauerstoff soll besonders kräftig oxydirend auf das Schwefeleisen einwirken. Da die Oxydation im Flammofen weniger kräftig ist als im Heerdofen und Converter, so erhält man häufig einen raffinirten Stein, welcher noch 2,5 bis 3 % Eisen enthält, in welchem Falle der Prozess wiederholt wird. Auch lassen sich Arsen und Antimon nicht so gut entfernen wie beim Verblasen in Heerden und besonders im Converter.

Der Prozess wird gewöhnlich so geführt, dass man zuerst, ähnlich wie beim Röstschmelzen des Kupfersteins, eine niedrige Temperatur giebt, so dass eine Art Röstung des Steins eintritt und dann unter Zusatz von Quarzsand die Temperatur erhöht.

Der Prozess steht in England und auf dem Continent in Anwendung.

In England[2]) wird der Prozess in zwei Operationen ausgeführt, von welchen die erste schon bei der Concentration des Nickelrohsteins be-

---

[1]) Schweder l. c.

[2]) Levat, Ann. des Mines 1892. Livre 2, p. 141—224.

Digitized by Google

sprochen worden ist und einen concentrirten Stein mit 2,5 bis 3 % Eisen liefert. Die zweite Operation (das eigentliche Raffiniren) wird genau wie die erste (nach den Grundsätzen des Röstschmelzens der Kupfersteine) ausgeführt und liefert einen Stein mit 0,50 bis. 0,75 % Eisen. Der Schwefelgehalt dieses raffinirten Steins muss mindestens 16 % betragen, damit er noch die für die Totröstung desselben erforderliche Zerkleinerung erfahren kann. Die Dauer jeder Operation beträgt 8 Stunden. Täglich werden in einem Ofen 2 t Stein mit 2 t Kohlen verarbeitet.

Die Schlacke, welche noch 2 bis 2 $^1/_2$ % Nickel enthält, wird beim ersten Schmelzen zugesetzt.

Auf Ringeriges Nickelwerk in Norwegen wurde früher verblasener Stein mit 40 bis 50% Nickel, 20 bis 30% Kupfer und 6 bis 10% Eisen in Flammöfen raffinirt. Auf 100 G.-Th. verblasenen Steins (Gaarstein) schlug man 45 bis 60 G.-Th. Schwerspath und 20 bis 30 Th. Sand zu. Das Feuern wurde so lange fortgesetzt, bis die Entwickelung von Blasen (von Schwefliger Säure herrührend) aufgehört hatte. Alsdann wurde die Schlacke abgezogen und der raffinirte Stein abgestochen.

Nach Wagner soll man durch Schmelzen von verblasenem Stein mit einem Gemenge von Salpeter und Soda (in Tiegeln oder Flammöfen) einen nahezu eisenfreien Stein erhalten. Ein Stein mit 25,32 % Ni, 37,65 % Cu, 10,58 % Fe und 26,45 % S lieferte beim Zusammenschmelzen mit 15 % eines Gemenges von Salpeter und Soda einen Stein mit 40,93 % Nickel, 58,64 % Kupfer, 0,25 % Eisen und 0,18 % Schwefel. Dieses Verfahren scheint indess aus wirthschaftlichen Gründen keine Anwendung gefunden zu haben.

Das Raffiniren des Steins im Converter.

Die Converter sind ebenso eingerichtet wie die Converter für das Verblasen des Kupfersteins (Bd. I, S. 159 ff.) und wie diese mit einem Quarzfutter versehen. Die Windeinströmungsöffnungen müssen seitlich in einem bestimmten Abstand vom Boden liegen. Wollte man den Wind durch den Boden des Converters einleiten, so würde der hier angesammelte Nickelkupferstein bald zum Erstarren kommen. Der Stein wird entweder direct aus den Oefen, in welchen er erzeugt wird, in den Converter abgelassen oder vorher in einem Cupolofen umgeschmolzen. Der Einsatz in den Converter beträgt gegen 1 t Stein. Die Windpressung beträgt bis 400 mm Quecksilbersäule. Während des Blasens setzt man zur Verschlackung des Eisens und zur Schonung des Futters Quarzsand zu. Die Dauer des Blasens hängt vom Eisengehalte des Steins ab und beträgt 25 Minuten bis 1 $^1/_2$ Stunden.

Bei Stein von 36 % Eisengehalt beträgt die Blasezeit (auf dem Werke bei Havre) 1 Stunde und 20 Minuten. Wenn der Eisengehalt des Steins bis auf 0,5 % heruntergegangen ist, wird das Blasen eingestellt und der Stein ausgegossen. Die bei diesem Prozess entstehende Schlacke ist dick-

Digitized by Google

flüssig und enthält 2 bis 15 % Nickel sowie gegen 2 % Kupfer theils an Kieselsäure gebunden, theils mechanisch eingeschlossen. Sie wird beim Erzschmelzen zugesetzt.

Der zu Sudbury in Canada dem Converterprozesse unterworfene Rohstein enthält 16 bis 25 % Ni, 20 bis 27 % Cu und 25 bis 35 % Eisen. Der Stein soll noch eine gewisse Menge (16 %) Schwefel enthalten, damit er sich für die nachfolgende Röstung leicht pulvern lässt.

Die Versuche, durch weiteres Verblasen des eisenfreien Steins das Nickel metallisch auszuscheiden, sind missglückt, weil sich das Nickel bis zu einem gewissen Grade noch leichter oxydirt als der Schwefel und weil die durch die Oxydation des Schwefels entwickelte Temperatur zur Verflüssigung und Flüssigerhaltung des schwerschmelzbaren Nickels nicht ausreicht.

Als Beispiel für das Bessemer-Verfahren seien die Werke der Canadian Copper Company bei Sudbury und das Werk von Havre (Frankreich) angeführt[1]). Die Anlage der Canadian Copper Company besteht aus 3 Convertern, von welchen stets einer im Betriebe steht, während der andere ein neues Futter erhält und der dritte für die Inbetriebsetzung bereit steht. In 24 Stunden werden in dieser Anlage 25 t Stein, welcher im Cupolofen umgeschmolzen ist, verarbeitet und liefern gegen 15 t raffinirten Stein. Das Eisen wird hierbei fast vollständig entfernt, während der Nickelgehalt auf 40 % und der Kupfergehalt auf 45 % erhöht wird. Der Schwefelgehalt wird bis auf 5 bis 15 % entfernt. Der raffinirte Stein wird aus dem Converter in quadratische Platten von 0,076 m Dicke und 0,914 m Seite gegossen.

Besondere Merkmale der Flamme für die Entfernung des Eisens und die beginnende Verschlackung von Nickel sind nicht vorhanden. Die Schlacke enthält bei normalem Betriebe nicht über 2 % Kupfer und 3,5 % Nickel. Die durchschnittliche Zusammensetzung des erhaltenen raffinirten Steins ist:

Kupfer	43,36 %
Nickel	39,96 -
Eisen	0,3 -
Schwefel	13,76 -

Dabei enthält er in der t 7 Unzen Silber, 0,1 bis 0,2 Unzen Gold, 0,5 Unzen Platin.

Auf dem Werke zu Havre in Frankreich[2]) fassen die Converter je 1 t Stein. Der Winddruck beträgt 400 mm Quecksilbersäule. Zur Verschlackung des Eisens setzt man, sobald die Temperatur die nöthige Höhe erreicht hat, Quarzsand zu. Steigt der Eisengehalt des Steins nicht über 36 %, so ist der Prozess nach 80 Minuten beendigt.

---

[1]) T. Ulke, The Mineral Industry 1894, p. 460.

[2]) The Mineral Industry 1894, p. 466.

Digitized by Google

Bei einem grösseren Eisengehalte ist es erforderlich, nach 25 Minuten die gebildete Eisenschlacke zum ersten Male abzulassen und dann das Blasen unter Zusatz neuer Mengen von Quarzsand fortzusetzen. Sobald die Oxydation des Nickels beginnt, wird der Prozess unterbrochen. Der raffinirte Stein enthält 0,5 % Eisen. Die Schlacke ist zähflüssig und enthält 14 bis 15 % Nickel, zum grössten Theil in der Form von mechanisch eingeschlossenen Steintheilen. Ein Theil des letzteren lässt sich in der Form eines Königs auf dem Boden der Schlackentöpfe erhalten. Die Schlacke wird beim Erzschmelzen zugesetzt.

2. Die Verarbeitung des kupferfreien Nickelrohsteins auf Nickelstein.

Ist der Nickelrohstein kupferfrei oder enthält er nur sehr geringe Mengen von Kupfer, so ist nur das Eisen mit einer äquivalenten Menge Schwefel aus demselben zu entfernen. Die Verarbeitung desselben weicht in diesem Falle in keiner Weise von der Verarbeitung des kupferhaltigen Nickelrohsteins auf Nickelkupferstein ab. Er wird in der nämlichen Weise auf Heerden, in Flammöfen oder in Convertern oxydirend geschmolzen wie der kupferhaltige Rohstein, erforderlichen Falles auch vor dem oxydirenden Schmelzen in der nämlichen Weise concentrirt wie dieser. Auch sind die chemischen Vorgänge bei der Verarbeitung des Steins die nämlichen wie bei der Verarbeitung des kupferhaltigen Steins mit dem einzigen Unterschiede, dass die verschiedenen, oben angeführten Reactionen des Kupfers nicht eintreten. Da die geschwefelten Nickelerze nur selten kupferfrei sind, so kommt das Raffiniren von kupferfreiem Nickelrohstein nur selten vor. In Europa wird der Prozess zur Zeit in Flammöfen nach der Art des Röstschmelzens ausgeführt. Für Nickelkupferstein ist er bereits S. 562 beschrieben worden, so dass hier darauf Bezug genommen werden kann. Der dort erzeugte Stein erhält im grossen Durchschnitte 75 % Ni, 24 % S, 0,5 % Eisen und 0,5 % sonstige Verunreinigungen.

3. Die Verarbeitung des Nickelkupfersteins auf Kupfer-Nickel-Legirungen.

Die Verarbeitung des Nickelkupfersteins auf Kupfer-Nickel-Legirungen besteht in einer oxydirenden Röstung desselben zur Verwandlung des Nickels und Kupfers in Oxyde und in einer darauf folgenden Reduction des Oxydgemenges durch Schmelzen oder Brennen zu einer Legirung von Kupfer und Nickel.

Die Röstung des Nickelkupfersteins.

Der Nickelkupferstein muss totgeröstet werden. Er wird zu diesem Zwecke möglichst fein gepulvert und dann einer zweimaligen Flammofenröstung unterworfen. Bei der zweiten Röstung setzt man häufig Oxydationsmittel (Salpeter) zu.

Digitized by Google

Als Röstöfen verwendet man sowohl Fortschaufelungsöfen als auch Krählöfen.

Zu Klefva in Schweden[1]) stand ein Fortschaufelungsofen mit geneigtem Heerd in Anwendung, welcher 4 Röstposten zu je 126 kg fasste.

Zu Gladenbach[2]) (Hessen-Nassau) stand ein Ofen mit einem rechteckigen Heerd von 4,2 qm Fläche mit einer einzigen Arbeitsöffnung und mit 2 Füchsen in Anwendung. Der höchste Abstand des Heerdgewölbes von der Heerdsohle betrug 0,36 m. Der Einsatz in den Ofen betrug 200 kg.

Durch die erste Röstung wird der Schwefel bis auf 1 % entfernt. Der geröstete Stein wird gepulvert und dann nochmals bis zur totalen Entfernung des Schwefels geröstet.

Die erste Röstung dauert 6 bis 12 Stunden, die zweite Röstung 6 bis 8 Stunden.

Der Brennstoffaufwand beträgt nach Levat (l. c.) für die t raffinirten Steins bei der ersten Röstung $^5/_6$ t Steinkohlen, bei der zweiten Röstung $1^1/_2$ t.

Als Erzeugniss der Röstung erhält man ein Gemenge von Kupferoxyd und Nickeloxydul, welches je nach dem Kupfergehalt eine dunkelgraue bis schwarze Farbe besitzt.

Auf Aurorahütte bei Gladenbach[3]) wurden 200 kg Steinmehl auf dem Heerde $2^1/_2$ bis 3 cm hoch ausgebreitet und unter fortwährendem Durchkrählen und zeitweiligem Wenden der Röstpost 12 Stunden lang geröstet. Um eine Sinterung der Röstmasse zu verhüten, wurde die Temperatur zu Anfang der Röstung niedrig gehalten und nicht über Dunkelrothglut gesteigert, während sie zu Ende der Röstung auf helle Rothglut gebracht wurde. Der Schwefel wurde durch diese erste Röstung bis auf $^3/_4$ % entfernt.

Das Röstgut wurde gepulvert und dann unter Zusatz von Salpeter und Soda einer zweiten achtstündigen Röstung in dem nämlichen Ofen unterworfen. Die Temperatur war im Anfange der Röstung helle Rothglut, wurde aber im letzten Theile derselben zur Weissglut gesteigert, um eine vollständige Zerlegung der gebildeten Sulfate herbeizuführen. Bei dieser zweiten Röstung wurden durch den Einfluss von Salpeter und Soda Antimon und Arsen in antimonsaure bzw. arsensaure Salze verwandelt, welche letzteren aus dem Röstgute vor der weiteren Verarbeitung desselben durch Wasser ausgelaugt wurden.

In Klefva[4]) in Schweden geschah die Röstung in einem Fortschaufelungsofen mit geneigter Heerdsohle, in welchen 4 Röstposten zu je

---

[1]) Balling l. c.

[2]) Schnabel l. c.

[3]) Schnabel, Preuss. Ministerialzeitschrift 1866, S. 137.

[4]) Balling l. c.

Digitized by Google

126 kg eingesetzt wurden. Als Brennstoff diente Holz. Bei der ersten Röstung wurde in Zeiträumen von je 4 Stunden 1 Post (126 kg) ausgezogen, bei der zweiten Röstung in Zeiträumen von je 8 Stunden.

Auf Ringeriges Nickelwerk in Norwegen[1]) wurde der Schwefel durch die erste Röstung auf 2—4 % entfernt.

Bei der zweiten Röstung setzte man 10 % calcinirte Soda und 5 % Salpeter vom Gewichte des einmal gerösteten Steins zu. Die hierdurch gebildeten Salze wurden aus dem fertigen Röstgut durch Wasser ausgelaugt.

Nach Levat[2]) wird der raffinirte Stein auf den neueren Werken in England und auf dem Continent in zwei Operationen totgeröstet. Durch die erste Operation wird der Schwefel bis auf 1 % entfernt, während er nach der zweiten Operation höchstens noch 0,004 % beträgt.

Die erste Operation wird in einem Fortschaufelungsofen von 10 m Länge und 2,5 m Breite mit 4 Arbeitsöffnungen an der einen langen Seite desselben ausgeführt. Der durch Walzen zerkleinerte Stein wird in Einsätzen von 800 kg in den Ofen gebracht und 5 cm hoch auf der Sohle desselben ausgebreitet. Die Temperatur ist Anfangs Dunkelrothglut, um Sinterungen vorzubeugen, und wird am Schluss der Röstung auf Hellrothglut gesteigert. Das Röstgut wird an der Feuerbrücke ausgezogen. Die Dauer der Röstung beträgt bei kupfer- und nickelhaltigem Stein 6 Stunden, bei kupferfreien Steinen dagegen 8 Stunden, weil sich das Nickelsulfür schwieriger zerlegt als das Kupfersulfür. Das Durchsetzquantum in 24 Stunden beträgt hiernach 2400 bzw. 1800 kg Stein bei einem Brennstoffaufwand von 2000 kg Flammkohlen. Die Bedienung des Ofens besteht aus 3 Mann täglich.

Das Röstgut, welches in Folge des Gehaltes an unzersetzten Sulfüren und basischen Salzen noch 1 % Schwefel enthält, wird durch Walzen auf das Feinste zerkleinert, gesiebt und dann einer zweiten Röstung in einem Ofen unterworfen, welcher ebenso breit wie der beschriebene Fortschaufelungsofen, aber viel kürzer als derselbe ist. Der Einsatz beträgt 500 kg Röstgut, welches bei Hellrothglut in 6 Stunden totgeröstet wird. Der Kohlenverbrauch in 24 Stunden beträgt 3 t. Die Bedienung besteht aus 2 Mann täglich.

Das Oxyd darf nicht über 0,004 % Schwefel enthalten. Dasselbe zeigt, wenn es kupferhaltig ist, eine schwarze Farbe. Bei Abwesenheit von Kupfer ist dieselbe grünlich-grau.

Die Reduction des totgerösteten Nickelkupfersteins zu Kupfer-Nickel-Legirungen.

Das durch die Röstung gebildete Gemenge von Kupferoxyd und Nickeloxydul wird zu Kupfernickel reducirt.

Die Reduction kann entweder so geführt werden, dass man durch

[1]) Schweder l. c.

[2]) l. c.

Digitized by Google



einen Brennprozess (ohne Schmelzen) Legirung in Pulver-, Staub- oder Würfelform herstellt oder so, dass man die Legirung im geschmolzenen Zustande erhält.

Das Nickeloxydul wird schon bei starker Rothglut reducirt, bei welcher Temperatur es noch nicht schmilzt. Das Kupferoxyd wird bei noch niedrigerer Temperatur reducirt.

Die Herstellung des Pulvers und der Würfel geschieht in Gefässöfen in Tiegeln oder Röhren, während die Herstellung der geschmolzenen Legirung in Schachtöfen erfolgt.

Zur Herstellung des Pulvers stampft man das Oxydgemenge mit Holzkohlenpulver gemengt in Graphittiegel ein; zur Herstellung der Würfel mengt man die Oxyde mit kohlenstoffhaltigen Klebmitteln (Mehl, Rohzucker, Syrup) unter Wasserzusatz zu einem steifen Teig an, formt denselben zu flachen Kuchen, trocknet die letzteren und zerschneidet sie dann in kleine Würfel von 10 bis 15 mm Seite. Die letzteren werden mit Holzkohlenpulver in Tiegeln oder Röhren geglüht.

Zur Herstellung von geschmolzener Legirung schmilzt man die Oxyde mit Holzkohlen in einem kleinen Schachtofen.

Zu Klefva in Schweden[1]) wurde das Oxydgemenge in Einsätzen von je 8,5 kg in Graphittiegeln zu Pulver reducirt. Die Graphittiegel wurden in einem Windofen, welcher 8 bis 12 Tiegel fasste, 12 Stunden lang erhitzt. Die erhaltene pulverförmige Legirung hatte die nachstehende Zusammensetzung:

	I.	II.
Ni	60,25	66,46
Cu	38,85	32,33
Fe	0,64	0,70
S	—	0,08

Die Legirung war Handelsproduct.

Auf Ringeriges Nickelwerk in Norwegen wurde das feuchte Oxydgemenge mit Rohzucker gemengt, zu Würfeln geformt, getrocknet, dann mit Holzkohlenpulver geschichtet in Tiegel eingesetzt und 5 Stunden lang bis zur Weissglut erhitzt. Die erhaltenen Würfel wurden in einen Eisenkasten entleert, in welchem man sie erkalten liess, dann durch Sieben von der Kohle getrennt und schliesslich in einer rotirenden Trommel mit Wasser polirt.

Auf Victoriahütte in Schlesien[2]) wurde das Oxydgemenge mit Weizenmehl zu einem Teig angerührt, welcher auf einem Kupferbleche ausgebreitet, in Würfel zerschnitten und getrocknet wurde. Die Würfel wurden mit Holzkohle geschichtet in Graphittiegeln, welche in einen Windofen eingesetzt waren, reducirt. In dem Ofen standen die Tiegel zwischen den

[1]) Balling l. c.

[2]) B.- u. H. Ztg. 1877, S. 300; 1878, S. 245.

Digitized by Google

glühenden Koks. Auf 1 Tiegel, welcher 5 kg Legirung lieferte, wurden 6—7 kg Koks verbraucht.

(Reduction von Nickeloxydul in Muffeln s. S. 573.)

Die Reduction der Oxyde in Schachtöfen wurde früher auf der Aurorahütte bei Gladenbach (Hessen-Nassau) und auch zeitweise in Klefva in Schweden ausgeführt. Auf der Aurorahütte bei Gladenbach[1]) war der als Tiegelofen zugestellte Schachtofen 0,6 m hoch, 0,4 m tief und 0,45 m weit. Der Heerd bestand aus leichtem Gestübbe (4—5 Raumth. Holzkohle und 1 Raumth. Lehm). Derselbe blies mit einer Form in der Hinterwand, welche durchschnittlich 45° Neigung hatte. Der Wind hatte eine Pressung von 32 mm Quecksilbersäule. Als Brenn- bzw. Reductionsstoff diente Holzkohle. Sobald ein Satz in der Höhe von 80 bis 100 kg Oxyden durchgeschmolzen war, wurden Legirung und Schlacke in einen kleinen Stechheerd abgestochen. Nach dem Abheben der erstarrten Schlacke von der Legirung riss man die letztere in Scheiben und zerschlug sie, noch im glühenden Zustande, in Stücke. Aus 100 kg Oxyden erhielt man 35—38 kg Legirung.

Aus dem Lehm des Gestübbes und dem Material der Ofenwände bildete sich mit einem Theil der Oxyde eine leichtflüssige Schlacke, welche die Legirung vor dem oxydirenden Einflusse des Gebläsewindes schützte. Die Schlacke enthielt erhebliche Mengen von Kupfer und Nickel. Sie sollte für sich auf Kupfernickel verarbeitet werden. Der Metallverlust betrug 1,35 % Ni und 8,22 % Cu.

Aus einem raffinirten Stein, welcher im ungerösteten Zustande die nachstehende Zusammensetzung hatte:

Ni	32,59
Cu	52,00
Fe	0,41
S	17,71
As + Sb	0,11

erhielt man eine Legirung, welche enthielt:

Cu	59,5
Ni	39,95
Fe	0,64

Aus einem Stein, welcher im ungerösteten Zustande zusammengesetzt war wie folgt:

Ni + Co	37,5 %
Cu	48,5 -
As + Sb	Spur
S	13,3 %

erhielt man eine Legirung bestehend aus:

Ni	45,06 %
Cu	53,44 -

[1]) Schnabel l. c.

Digitized by Google

4. Die Verarbeitung des kupferhaltigen raffinirten Nickelsteins (Nickelkupfersteins) auf kupferfreien Nickelstein.

Soll der Nickelkupferstein auf Nickeloxydul oder Nickel verarbeitet werden, so muss er zuerst durch Entfernung des Kupfers aus demselben in einen kupferfreien Nickelstein verwandelt werden. Der letztere wird dann in der nämlichen Weise behandelt wie der raffinirte (kupferfreie) Nickelstein.

Das Kupfer entfernt man durch Schmelzen des Steins mit Natriumsulfat und Kohle. In diesem Falle wird auch etwa noch vorhandenes Eisen entfernt. Der zu entkupfernde Stein darf daher Eisen in einer gewissen Menge enthalten. Es kann daher auch nicht raffinirter Rohstein von einem nicht zu hohen Eisengehalte in dieser Weise behandelt werden.

Enthält der Stein nur geringe Mengen von Kupfer, so lässt sich dasselbe durch eine chlorirende Röstung in Kupferchlorid überführen, welches Salz durch Wasser ausgelaugt werden kann.

Die Entfernung des Kupfers aus dem Stein durch Schmelzen desselben mit Glaubersalz und Kohle beruht darauf, dass sich Schwefelnatrium mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen zu einem leichtflüssigen Steine vereinigt, während das Schwefelnickel nur in geringem Maasse in denselben hineingeht. Dieser Stein ist specifisch leichter als der das Schwefelnickel enthaltende Stein und sondert sich daher während des Erstarrens von dem letzteren ab. Zur Entfernung des in dem erhaltenen Nickelstein noch vorhandenen Eisens und Kupfers wird derselbe gleichfalls mit Natriumsulfat und Kohle geschmolzen. Den Kupfer-Eisen-Natrium-Nickelstein lässt man verwittern und verschmilzt ihn dann mit dem beim Verschmelzen der Erze erhaltenen Nickelstein (Rohstein) und Kohle, wodurch der Nickelgehalt beider Steine in einem neuen Steine angesammelt wird. Durch Verschmelzen des letzteren mit Natriumsulfat und Kohle erhält man einerseits einen hauptsächlich aus Schwefelnickel bestehenden Nickelstein und andererseits einen Kupfer-Eisen-Natriumstein. Durch angemessene Wiederholung der gedachten Operationen erhält man schliesslich das gesammte Nickel in einem aus reinem Schwefelnickel bestehenden Stein. Derselbe wird durch oxydirende Röstung in Nickeloxydul verwandelt. Das letztere wird entweder als solches in den Handel gebracht oder zu Nickel reducirt.

Bei der Entfernung des Kupfers aus dem Nickelstein durch chlorirendes Rösten desselben sucht man das Kupfer nach Möglichkeit in Kupferchlorid zu verwandeln, welches in Wasser löslich ist. Die Chlorverbindungen laugt man aus und verschmilzt den Rückstand, welcher bei raffinirtem Nickelstein aus Nickeloxydul, sonst aber aus den Oxyden des Nickels und Eisens besteht, mit Schwefelnatrium, Sand und Holzkohle auf einen reinen Nickelstein, welcher letztere totgeröstet wird. Das erhaltene Nickeloxydul wird zu Nickel reducirt.

Digitized by Google

Dieses von Emmens vorgeschlagene Verfahren ist aber nur dann anwendbar, wenn der Gehalt des Kupfers im Stein ein sehr geringer ist. Beispielsweise wurde bei Stein mit 20 % Kupfergehalt nach den Versuchen von Youngwood[1]) eine grosse Menge von Kupfer nicht chlorirt und entzog sich dadurch der Auslaugung mit Wasser.

Es ist auch vorgeschlagen worden[2]), das Kupfer aus eisen- und kupferhaltigem Nickelstein durch Verblasen desselben in Convertern mit basischem Futter oder Koksfutter zu entfernen. Hierbei soll zuerst das Eisen und dann das Nickel verschlackt werden, während das Kupfer zum Schluss als Metall ausgeschieden wird. Die Nickelschlacke soll getrennt von der Eisenschlacke aus dem Converter abgelassen und für sich auf trockenem oder auf nassem Wege auf Nickel verarbeitet werden. Der Prozess soll unter Zuschlag von Flussmitteln und Verschlackungsmitteln in 2 Perioden ausgeführt werden. In der ersten Periode soll, wie bei der gegenwärtigen Art der Verarbeitung des Eisen-Kupfer-Nickel-Steins, das Eisen verschlackt und ein eisenfreier Kupfer-Nickel-Stein hergestellt werden. In der zweiten Periode soll das Nickel verschlackt und das Kupfer als Metall ausgeschieden werden. Ueber die Ausführung dieses Vorschlages ist nichts bekannt geworden.

Die Behandlung des kupferhaltigen Nickelsteins mit Natriumsulfat und Kohle steht auf den Werken der „Orford Copper Company" bei Constable Hook (New-Jersey) in der Nähe von New-York in Anwendung. Das Verfahren ist durch den Director dieser Gesellschaft, John L. Thomsen, und durch Charles Bartlett angegeben und practisch ausgeführt worden[3]). Da dasselbe geheim gehalten wird, so sind nur unvollständige Nachrichten über dasselbe in die Oeffentlichkeit gekommen. Hiernach wird Nickelrohstein oder noch vertheilhafter concentrirter Nickelstein mit Natriumsulfat und Koks in einem kleinen Schachtofen geschmolzen, wobei das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium reducirt wird, welches mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen die gedachten leichtflüssigen Verbindungen bildet. Die Producte werden in einen Behälter abgestochen, auf dessen Boden sich das specifisch schwerere Schwefelnickel mit nur geringen Mengen von Schwefelkupfer und Schwefeleisen ansammelt, während die Hauptmengen von Schwefelkupfer und Schwefeleisen mit Schwefelnatrium (nach Anderen mit kaustischer Soda) sich darüber ablagern und nach dem Erstarren leicht für sich abgehoben werden können. Das von den oberen Lagen (tops) getrennte, noch eisen- und kupferhaltige Schwefelnickel wird zur Entfernung des Eisens und Kupfers nochmals in gleicher Weise behandelt, wobei man wieder

---

[1]) The Mineral-Industry 1894, p. 463.

[2]) v. Ehrenwerth, Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago. Wien 1895.

[3]) The Mineral Industry 1892 p. 357. John L. Thomsen, American patent No. 489882. 10. Jan. 1893.

Digitized by Google

obere Lagen und eisen- und kupferfreies Schwefelnickel erhält. Die oberen Lagen werden, nachdem man sie eine Zeit lang der Verwitterung ausgesetzt hat, mit Nickelrohstein und Koks verschmolzen, wobei man wieder nickelreichen Stein und die gedachte leichtflüssige Kupfer-Eisen-Natrium-Schwefel-Verbindung erhält.

Durch angemessene Wiederholung dieser Operationen soll man einen ziemlich reinen Nickelstein erhalten. Der letztere soll oxydirt und unter Zusatz von Sand auf einen sehr reichen und reinen Nickelstein verschmolzen werden (in welchen Apparaten ist in den Quellen nicht angegeben).

Die gedachten Prozesse erreichen ihren Zweck zwar vollkommen, indess erscheinen sie umständlich und kostspielig.

Zur Entfernung des Kupfers aus den Steinen mit Hülfe der chlorirenden Röstung werden dieselben zuerst durch den Converter-Prozess von dem grössten Theile ihres Eisengehaltes befreit. Die nun folgende chlorirende Röstung geschieht unter Zuführung von Wasserdampf. Das hierbei gebildete Kupferchlorid wird durch Auslaugen mit Wasser aus dem Röstgute entfernt. Der verbliebene Rückstand besteht aus Nickeloxydul mit einer gewissen Menge Eisenoxyd. Er wird mit Schwefelnatrium, Sand und Holzkohle auf reinen Nickelstein verschmolzen.

Die Verarbeitung des raffinirten Nickelsteins bzw. des kupferfreien Nickelsteins auf Nickeloxydul oder Rohnickel.

Die Verarbeitung des Nickelsteins auf Rohnickel erfolgt in der nämlichen Weise wie die Verarbeitung des Nickelkupfer-Steins auf Kupfernickel. Sie besteht in einer Totröstung des Nickelsteins und in einer darauf folgenden Reduction des durch die Röstung gebildeten Nickeloxyduls zu Nickel.

Die Totröstung des Nickelsteins wird in der nämlichen Weise und in den nämlichen Apparaten ausgeführt wie die Totröstung des Nickelkupfersteins, so dass hier nur darauf Bezug genommen zu werden braucht.

In manchen Fällen wird das Nickeloxydul als solches in den Handel gebracht. Die Zusammensetzung zweier Sorten von Nickeloxydul aus canadischen Erzen bzw. Steinen erhellt aus den nachstehenden Analysen:

	Gewöhnliches Nickeloxydul	Besseres Nickeloxydul
$NiO (+ CoO)$	97,5 %	98,74 %
CuO	0,4 -	0,30 -
Fe_2O_3	1,5 -	0,70 -
As	0,3 -	0,04 -
S	0,03 -	0,02 -
SiO_2	0,3 -	0,20 -

Die Reduction des Nickeloxyduls zu Nickel findet gleichfalls in ähnlicher Weise statt wie die Reduction des Gemenges von Kupferoxyd und Nickeloxydul zu Kupfernickel.

Digitized by Google

Das Nickeloxydul wird entweder in der oben angeführten Weise mit kohlenstoffhaltigen Körpern (Mehl, Syrup, Zucker etc.) gemengt und mit Holzkohle unter dem Schmelzpunkte des Nickels reducirt, wobei man das Metall in der Gestalt einer schwammigen Masse oder in Pulverform erhält, oder es wird mit kohlenstoffhaltigen Körpern und einem geringen Zusatz schlackengebender Zuschläge bei einer den Schmelzpunkt des Metalles übersteigenden Temperatur reducirt, wobei man das Metall im geschmolzenen Zustande erhält und in jede beliebige Form bringen kann.

Soll das Nickel in Schwammform (in Würfeln oder als Pulver) erhalten werden, so wird die Reduction in Tiegeln, Röhren oder Muffeln ausgeführt.

Die Reduction in Tiegeln erfolgt in der nämlichen Weise wie die Reduction des Gemenges von Kupferoxyd und Nickeloxydul.

Die Reduction des Nickeloxyduls in Röhren aus feuerfestem Thon ist von Künzel[1]) angegeben und zu Val Benoit bei Lüttich ausgeführt worden. Die Röhren sind an beiden Enden offen und besitzen eine Weite von 20 cm. Sie werden stehend zu 6 Stück in einen Ofen von ähnlicher Einrichtung wie der französische Antimonsaigerofen von Malbosc (S. 456) eingesetzt. Das Einsetzen geschieht durch Oeffnungen im Gewölbe des Ofens, welchen gleiche Oeffnungen in der Sohle desselben entsprechen. Unter diesen letzteren Oeffnungen befinden sich, die Verlängerung der Thonröhren bildend, 1,5 m lange stehende Röhren aus Eisenblech, auf welchen die Thonröhren aufruhen. Die Eisenblechröhren dienen zur Abkühlung der in der Thonröhre gebildeten Nickelwürfel und ruhen ihrerseits (mit $^3/_4$ ihrer Peripherie) auf einer Eisenplatte. Die Röhren werden zu Anfang des Betriebes bis zu einer gewissen Höhe mit Kohlenklein gefüllt, auf welches die Würfel von Nickeloxydul aufgesetzt werden. Durch einen Ausschnitt im unteren Theile der Kühlröhren wird von Zeit zu Zeit ein Theil des Inhalts derselben ausgezogen. Die Würfel rutschen auf diese Weise in den erhitzten Thonröhren herab und werden schliesslich als Metall aus den Kühlröhren herausgezogen. Das Ausziehen der Würfel geschieht in Zeiträumen von $^3/_4$ Stunde bis 1 Stunde. In Val Benoit bei Lüttich werden in 24 Stunden in einem Ofen mit 6 Röhren 500 bis 600 kg Nickel bei einem Verbrauch von 900 bis 1000 kg Kohlen hergestellt.

In neuester Zeit wendet man nach Knut Styffe[2]) zur Herstellung von schwammförmigem Nickel Oefen mit Muffeln an. Ein Ofen dieser Art enthielt 12 Muffeln, welche in 2 Reihen übereinander angebracht waren und durch eine gemeinsame Feuerung erhitzt wurden. Der Ofen besass für jede dieser Reihen Arbeitsöffnungen auf den entgegengesetzten Seiten. Die Reduction dauerte 4 Stunden. Die Temperatur wurde bis 1200° gesteigert, wobei das reducirte Nickel zu Stücken von hinreichender Verbindung zusammensinterte.

---

[1]) Kerl, Metallhüttenk. S. 553.

[2]) Oesterr. Zeitschr. 1894 S. 324.

Digitized by Google

Levat[1]) theilt die in Figur 320 dargestellte Einrichtung eines Ofens mit einer einzigen Muffel mit. Der Ofen ist 3,50 m lang und 1,80 m breit. Die Muffel ist an den kurzen Seiten offen und wird daselbst während des Betriebes durch mit Gegengewichten versehene und mit einem feuerfesten Futter ausgekleidete Thüren k verschlossen. Die Feuerung ist Gasfeuerung. l sind die Feuerzüge, durch welche die Flamme um die Muffel zieht. Die zu reducirenden Oxyde werden in eiserne Reductions-

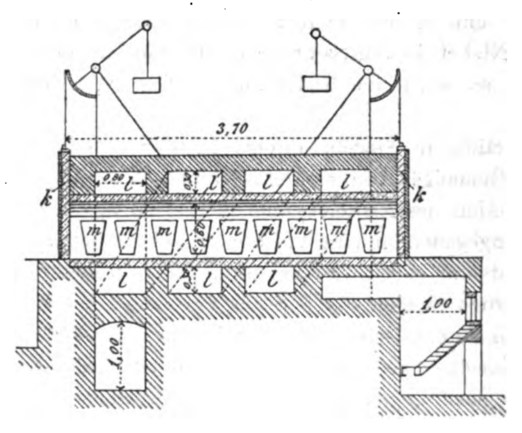


Fig. 320.

kästen m gefüllt, welche an der dem Generator entgegengesetzten Seite in den Ofen eingesetzt und allmählich vorgeschoben werden, um schliesslich am heissesten Theile desselben ausgezogen zu werden. Jeder Kasten ver-

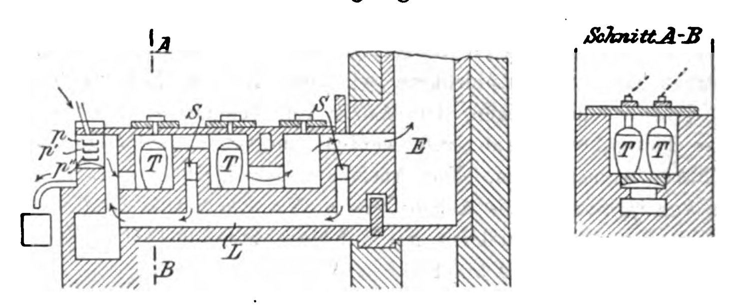


Fig. 321. Fig. 322.

bleibt 24 Stunden im Ofen. Dieser Ofen eignet sich sowohl für die Reduction von Nickeloxydul-Kupferoxyd als auch von Nickeloxydul allein. Das aus dem Nickeloxydul reducirte Nickel muss indess, um es zum Zusammensintern zu bringen, noch mindestens 4 Stunden bei einer Temperatur von 1100 bis 1200° in Tiegeln erhitzt werden.

Die Herstellung von geschmolzenem Nickel aus Nickeloxydul findet

[1]) l. c.

Digitized by Google

z. B. statt auf den Werken der Orford Copper Co. zu Bergen Point am Hafen von New-York.

Nach v. Ehrenwerth[1]) benutzt man daselbst für die Reduction und Schmelzung Graphittiegel von 45 cm Höhe und 35 cm Weite, in welche 34 kg Nickeloxydul eingesetzt werden. Als Reductionsmittel dient Holzkohle (16 % vom Gewichte des Nickeloxyduls). Zum Heizen der Oefen dient Petroleum. Die Einrichtung eines Ofens ist aus den Figuren 321 und 322 ersichtlich. Der Ofen hat 3 Kammern für je 2 Tiegel, von welchen jedoch die hinterste Kammer stets leer steht. Die mittlere Kammer dient zur Vorwärmung der besetzten Tiegel, während die der Feuerung zunächst liegende Kammer zur Schmelzung des reducirten Nickels dient. Die Flamme des Petroleums durchzieht die verschiedenen Kammern auf dem durch die Pfeile angedeuteten Wege und gelangt dann in die Esse E.

Das Petroleum gelangt zuerst auf die oberste von drei über die ganze Breite des Ofens sich erstreckenden, unter einander angebrachten Pfannen p. Wenn dieselbe gefüllt ist, fliesst es in die nächst untere Pfanne p' und wenn auch diese gefüllt ist, in die unterste derselben p''. Das aus der untersten Pfanne abfliessende Petroleum gelangt aus derselben in ein ausserhalb des Ofens befindliches Gefäss. Die Verbrennungsluft tritt durch die Canäle S ein und gelangt dann in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung durch einen unter dem Ofen sich hinziehenden Canal, in welchem sie vorgewärmt wird, in den Verbrennungsraum.

In 12 Stunden macht ein derartiger Ofen 3 Schmelzungen und erzeugt in dieser Zeit 1088 kg Nickel bei einem Brennstoffaufwand von 477 l Petroleum. Das flüssige Nickel wird in Formen aus Eisen gegossen, in welchen es die Gestalt von Stangen erhält.

Das der Reduction unterworfene Material soll 90 % Nickeloxydul und das hieraus dargestellte Metall 96 bis 98 % Nickel und 0,5 % Eisen enthalten.

2. Die Nickelgewinnung aus Silicaten des Nickels.

Von den Silicaten des Nickels kommt bis jetzt nur der oben erwähnte Garnierit von Neu-Caledonien in Betracht, ein wasserhaltiges Silicat von schwankender Zusammensetzung, dessen Bestandtheile sich gewöhnlich in den nachstehenden Grenzen bewegen:

NiO	9	bis	17 %
SiO_2	41	-	46 -
Fe_2O_3	5	-	14 -
Al_2O_3	1	-	7 -
MgO	6	-	9 -
H_2O	8	-	16 -

[1]) Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago. Wien 1895.

Digitized by Google

Der Nickelgehalt des zur Verhüttung gelangten Garnierits hat in der letzten Zeit zwischen 7 und 8 % geschwankt.

Der Garnierit wird gegenwärtig ausschliesslich in Europa (Glasgow, Birmingham, Havre, Iserlohn) zu Gute gemacht.

Die erste Art der Zugutemachung desselben, welche in der Nähe von Numea in Neu-Caledonien ausgeführt wurde, bestand in dem Verschmelzen desselben in Hochöfen mit Koks und Zuschlägen auf Eisennickel, welches man in Europa durch oxydirende Schmelzprozesse in reines Nickel zu verwandeln suchte.

Zu Numea wurde das zerkleinerte Erz mit Flussspath, Kryolith, Soda, Manganerzen und Kohlenpulver gemengt, mit Hülfe von Theer zu Ziegeln geformt und dann mit Koks und Kalkstein (zur Bindung des Schwefelgehaltes der Koks) in Oefen von 8 m Höhe bei Anwendung erhitzten Windes (von 400°) und bei einer Pressung desselben von 12 cm Quecksilbersäule auf Eisennickel verschmolzen. Der Kalksteinzuschlag zur Bindung des Schwefelgehaltes der Koks und Steinkohlen betrug $^1/_2$ t auf die t Erz. Enthielten die Erze zu geringe Mengen von Eisen, so wurden reiche Eisenerze zugeschlagen. Im Durchschnitte erhielt man aus 1000 G.-Th. Erz bei einem Verbrauch von 400 G.-Th. Koks 112 G.-Th. Eisennickel.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Eisennickels ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich:

	I	II
Kohlenstoff	1,70	3,40
Silicium	2,40	0,85
Schwefel	0,55	1,50
Eisen	23,30	32,35
Nickel	75,50	60,90

Hiernach enthält das Eisennickel trotz des Kalksteinzuschlags noch erhebliche Mengen von Schwefel.

Das Eisennickel wurde nach Europa gebracht, wo man es durch oxydirende Schmelzprozesse von Silicium, Schwefel und Eisen zu reinigen suchte. So wurde es beispielsweise zu Septèmes in der Nähe von Marseille in einem Siemens Martin-Ofen auf einem Heerde von Nickeloxydul eingeschmolzen, wobei man zum Schlusse zur Beseitigung eines Sauerstoffgehaltes manganhaltiges Rohnickel zusetzte. Zur Entfernung des Siliciums und Schwefels wurde auch ein Heerdfutter aus Kalk angewendet.

Dieses Verfahren führte aber ebensowenig zum Ziele wie die verschiedensten anderweitigen Versuche, indem es nicht gelingen wollte, das Nickel frei von Eisen und Schwefel zu erhalten. In Folge dessen ist die Herstellung des Eisennickels gänzlich aufgegeben worden.

Gegenwärtig wird das sämmtliche in Neu-Caledonien gewonnene Erz exportirt. Die grösste Menge desselben wird nach Europa geführt und daselbst mit schwefelhaltigen Zuschlägen in Schachtöfen auf einen Stein verschmolzen, welcher letztere in Flammöfen, Convertern oder durch Rösten

Digitized by Google

und Schmelzen in Schachtöfen raffinirt und dann durch Röstung auf Nickeloxydul oder durch Röstung und darauffolgende Reduction auf Nickel verarbeitet wird. Die gedachten Prozesse werden hauptsächlich in Glasgow, Birmingham, Havre, Iserlohn (auf den Werken der französischen Gesellschaft Le Nickel) ausgeführt.

Die Erze werden in Schachtöfen, welche entweder auf ihre ganze Höhe oder nur im unteren Theile 1 m hoch mit einem Wassermantel versehen sind, mit Koks und schwefelhaltigen Zuschlägen auf Rohstein verschmolzen. Als derartige Zuschläge dienen die hauptsächlich aus Schwefelcalcium bestehenden Rückstände von der Sodafabrikation nach dem Leblanc-Verfahren oder, falls dieselben nicht zu erhalten sind, Gyps.

Mit Hülfe dieser Zuschläge wird das gesammte Nickel und ein Theil des Eisens in einen Stein übergeführt. Das Schwefelcalcium der Sodarückstände setzt sich mit dem Nickelsilicat des Garnierits in Schwefelnickel und Calciumsilicat um. Der Gyps wird im Ofen durch die Koks zu Schwefelcalcium reducirt, welches letztere auf das Nickelsilicat ebenso einwirkt wie das Schwefelcalcium der Sodarückstände. Das Erz wird mit Gyps und Kohle gemahlen. Das gemahlene Gemenge wird zu Ziegeln gepresst. Das Durchsetzquantum an Erz in einem der gedachten Oefen beträgt in 24 Stunden 25 bis 30 t. Der Koksverbrauch beträgt nach Levat (l. c.) 30 % vom Erzgewicht. Der Rohstein enthält 50 bis 55 % Nickel, 25 bis 30 % Eisen und 16 bis 18 % Schwefel. Er ist frei von Arsen und Kupfer.

Er wird in der nämlichen Weise, wie es oben von dem nickelhaltigen Rohstein dargelegt ist, in Flammöfen oder Convertern von Eisen und einem äquivalenten Theile Schwefel befreit. Man erhält hierdurch einen raffinirten Stein mit durchschnittlich 75 % Nickel, 24 % Schwefel, 0,5 % Eisen und 0,5 % sonstigen Verunreinigungen. Derselbe wird in der nämlichen Weise, wie es von dem aus geschwefelten Nickelerzen gewonnenen raffinirten Stein dargelegt ist, tot geröstet und dann zu Nickel reducirt.

Die beim Erzschmelzen erhaltene Schlacke wird abgesetzt. Erfolgt das Raffiniren des Steins durch Rösten und darauf folgendes Schmelzen unter Zuschlag von Sand, so wendet man für das Schmelzen die nämlichen mit Wassermantel versehenen Schachtöfen an wie beim Erzschmelzen.

Die beim Raffiniren fallende Schlacke enthält grössere Mengen von Nickel. Dieselbe wird mit Sand, Gyps und Kohle zusammengemahlen, zu Ziegeln gepresst und dann in Schachtöfen mit Wassermantel auf einen Stein verschmolzen. Derselbe wird einem Concentrationsschmelzen unterworfen und dann in der nämlichen Weise behandelt wie der beim Erzschmelzen erhaltene Stein.

Digitized by Google

3. Die Nickelgewinnung aus arsenhaltigen Nickelerzen.

Die arsenhaltigen Nickelerze sind Rothnickelkies, Weissnickelkies und Nickelglanz. Aus denselben wird wegen ihres beschränkten Vorkommens nur eine verhältnissmässig geringe Menge Nickel gewonnen.

Die nickelhaltigen Erze der gedachten Art enthalten ausser den Gangarten gewöhnlich grössere Mengen von Eisen sowie auch öfters Schwefel.

Ihre Verhüttung besteht daher ausser in der Entfernung der Gangarten in der Trennung des Nickels von Eisen und Arsen bzw. von Schwefel.

Die Trennung des Nickels vom Eisen beruht darauf, dass die chemische Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff grösser ist als die des Nickels, während andererseits die chemische Verwandtschaft des Arsens zum Nickel grösser ist als zum Eisen. Es ist daher möglich, das Eisen der gedachten Erze zu oxydiren und zu verschlacken, das Nickel aber als Arsenmetall auszuscheiden.

Das Arsennickel lässt sich bei hinreichend hoher Temperatur durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft in ein Gemenge von Nickeloxydul und Nickelarseniat überführen. Das letztere Salz lässt sich durch Glühen mit Kohle und darauf folgendes Glühen bei Luftzutritt zum grössten Theil in Nickeloxydul verwandeln. Auch lässt sich das Arsen aus dem Arsennickel durch Glühen des letzteren mit Salpeter und Soda in arsensaures Alkali überführen, während das Nickel in Nickeloxydul verwandelt wird. Durch Auslaugen mit Wasser lässt sich das arsensaure Alkali vom Nickeloxydul trennen.

Das Nickeloxydul lässt sich in der oben beschriebenen Weise zu Nickel reduciren.

Die Herstellung des reinen Arsennickels, der reinen Nickelspeise, aus den Erzen geschieht durch Röst- und Schmelzoperationen.

Enthalten die Erze Schwefel oder mehr Arsen, als zur Bildung der Verbindung Ni_3As erforderlich ist, so werden sie zur Entfernung des Schwefels und des Ueberschusses von Arsen einer oxydirenden Röstung unterworfen, welcher ein reducirendes Schmelzen in Schachtöfen folgt. Enthalten die Erze dagegen keinerlei Schwefelmetalle und keinen Ueberschuss an Arsen, sondern nur Gangarten, so werden sie in Schachtöfen einem verschlackenden Schmelzen unterworfen.

Man erhält durch die gedachten Schmelzoperationen, da in den Erzen gewöhnlich Arseneisen in grösserer Menge enthalten ist, nur ausnahmsweise eine nur aus Arsennickel bestehende Speise, sondern in der Regel eine eisenhaltige Speise, die sog. „Rohspeise“. Die letztere wird zur Entfernung des Eisens und einer äquivalenten Menge von Arsen entweder oxydirend geröstet und dann in Schachtöfen oder Flammöfen geschmolzen, oder in Heerdöfen oder Flammöfen oxydirend geschmolzen. Ist die Speise

Digitized by Google

arm an Nickel und reich an Arsen und Eisen, so müssen die gedachten Operationen wiederholt werden.

Die schliesslich erhaltene eisenfreie Nickelspeise, die sog. „raffinirte Nickelspeise", wird in Flammöfen tot geröstet, wobei man zur Beförderung der Entfernung des Arsens zeitweise kohlehaltige Körper, sowie am Schlusse des Prozesses Salpeter und Soda in die Röstmasse einmengt.

Das hierdurch gebildete Nickeloxydul wird in der oben dargelegten Weise zu Metall reducirt.

Wir haben hiernach zu unterscheiden

1. Die Verarbeitung der Erze auf Rohspeise.
2. Die Verarbeitung der Rohspeise auf raffinirte Nickelspeise.
3. Die Verarbeitung der raffinirten Nickelspeise auf Rohnickel.

1. Die Verarbeitung der Erze auf Rohspeise.

Die Verarbeitung der Erze auf Rohspeise besteht bei Erzen, welche Schwefel oder Arseneisen oder einen über die Verbindung Ni_2As hinausgehenden Ueberschuss von Arsen enthalten, in einem oxydirenden Rösten derselben und in einem darauf folgenden reducirenden Schmelzen des Röstgutes in Schachtöfen, bei Erzen, welche frei von Schwefel, Arseneisen und von einem Ueberschusse von Arsen sind, in einem verschlackenden Schmelzen in Schachtöfen oder Flammöfen.

Das Rösten der Erze.

Durch die Röstung bezweckt man bei schwefelfreien Erzen eine Entfernung des Arsens aus denselben bis zu dem Grade, dass noch Arsen genug vorhanden bleibt, um bei dem der Röstung folgenden reducirenden Schmelzen das gesammte Nickel an Arsen (als Ni_2As) zu binden. Wird die Röstung so weit getrieben, dass sich die Verbindung Ni_2As wegen mangelnden Arsens nicht mehr bilden kann, so wird Nickel verschlackt. Ist Schwefel in den Erzen vorhanden, so soll derselbe, falls nicht gleichzeitig Kupfer in gewinnbärer Menge vorhanden ist, nach Möglichkeit entfernt werden. Ist aber neben dem Schwefel Kupfer in gewinnbarer Menge anwesend, so soll noch eine hinreichende Menge von Schwefel in den Erzen belassen werden, um bei dem Schmelzprozess das Kupfer zu binden und einen sich von der Speise trennenden Stein (Kupferstein) zu bilden.

Bei der oxydirenden Röstung der Nickelerze entweicht das Arsen theils als Arsenige Säure, theils wird es in Arsensäure verwandelt. Das Eisen und das Nickel, welche ihres Arsengehaltes beraubt sind, werden in Oxyde verwandelt. Die durch die Oxydation der Arsenigen Säure in Folge der Berührung der letzteren mit glühenden Theilen der Erzmasse und mit den glühenden Ofenwänden gebildete Arsensäure verbindet sich zum Theil mit den Oxyden des Eisens und Nickels (und wenn vorhanden, auch mit Kobaltoxyd und Silber), zum Theil wird sie durch die Berührung mit unveränderten Arsenmetallen (und wenn vorhanden, mit Metalloxyden,

Digitized by Google

welche auf einer niedrigen Oxydationsstufe stehen) zu Arseniger Säure reducirt. Das Eisen nimmt wegen der geringen Neigung des Eisenoxyds zur Bildung von Arseniaten in viel geringerem Maasse an der Bildung von Arseniaten Theil als das Nickel. Die Arseniate sind in der Hitze ziemlich beständig, sie lassen sich daher durch Hitze allein nur unvollkommen zersetzen. Will man das Arsen aus den Arseniaten entfernen, so mengt man Kohlenpulver oder kohlehaltige Körper unter diese Salze. Arsensaures Eisen wird hierdurch ziemlich leicht in Eisenoxyd verwandelt, indem die Arsensäure durch die Kohle unter Bildung von Kohlensäure in Arsenige Säure und Arsensuboxyd verwandelt wird. Die Arseniate von Kobalt und Nickel werden zu Arsenmetallen reducirt, welche sich bei Luftzutritt unter Entlassung eines Theiles Arsen in der Form von Arseniger Säure in Oxyde und basische Arseniate verwandeln. Durch wiederholte Behandlung der Röstmasse mit Kohle und darauf folgende Oxydation der entstandenen Arsenmetalle lässt sich der grösste Theil des Arsens entfernen.

Als Ergebniss der Röstung erhält man ein Gemenge von unzersetzten Arsenmetallen, von Metalloxyden und von basischen Arseniaten.

Sind Schwefelmetalle in den Erzen vorhanden, so bilden sich auch Sulfate. Die aus der Schwefligen Säure durch Contactwirkung gebildete oder bei der Zerlegung von Sulfaten entstandene dampfförmige Schwefelsäure wirkt oxydirend auf die Arsenmetalle ein, indem sie dieselben zum Theil in Sulfate verwandelt. In den Erzen vorhandener Arsenikkies (Schwefeleisen + Arseneisen) entwickelt vor dem Glühen Dämpfe von Schwefelarsen; in der Glühhitze wird er unter Entbindung von Schwefliger Säure und Arseniger Säure in ein Gemenge von Eisenoxyd, Eisensulfat und Eisenarseniat übergeführt.

Die Carbonate von Eisen und Calcium, welche häufig in den Nickelerzen vorhanden sind, werden in Arseniate und beim Vorhandensein von Schwefelmetallen in ein Gemenge von Arseniaten und Sulfaten der gedachten Metalle verwandelt.

Die Hitze darf bei der Röstung nicht so weit getrieben werden, dass etwa vorhandene Kieselsäure mit dem Nickeloxydul Nickelsilicat bildet, weil bei dem folgenden Schmelzen aus dem Nickelsilicat das Nickel durch Arsen nur sehr unvollkommen (als Arsennickel) ausgeschieden wird.

Als Ergebniss der Röstung erhält man beim Vorhandensein von Schwefelmetallen in den Erzen ein Gemenge von unzersetzten Schwefel- und Arsenmetallen, von Metalloxyden, von Sulfaten und Arseniaten.

Die Röstung lässt sich in Haufen, Stadeln, Schachtöfen, Flammöfen und Gefässöfen ausführen.

Da es auf eine vollständige Abröstung des Arsens nicht ankommt, so werden die Erze auf den meisten Werken in Stadeln abgeröstet, welche auch ein Auffangen der Arsenigen Säure in mit denselben verbundenen Kammern gestatten.

Die besten Apparate für die Röstung sind Flammöfen und Gefäss-

Digitized by Google

öfen. In denselben lässt sich die Röstung genau dem gewünschten Grade anpassen. Ist es auf eine vollständige Unschädlichmachung bzw. auf ein Auffangen der gesammten bei der Röstung entbundenen Arsenigen Säure abgesehen, so sind Gefässöfen anzuwenden.

Stadeln standen bzw. stehen in Anwendung zu Schladming in Steiermark, Dobschau in Ungarn, Leogang im Salzburgischen.

In Schladming[1]) wurden Erze mit 11% Ni und 1% Co in sog. böhmischen Röststadeln (s. Allg. Hüttenkunde S. 328) von 5 m Länge, 4,5 m Breite und 1,2 m Höhe, welche mit Flugstaubkammern zum Auffangen von Schwefelarsen und Arseniger Säure verbunden waren, geröstet. Auf der gemauerten Sohle der Stadeln wurde ein Bett aus 3 cbm Holz und 1,5 hl Holzkohle ausgebreitet und auf dasselbe 18 bis 20 t Erz von 2 bis 3 cm

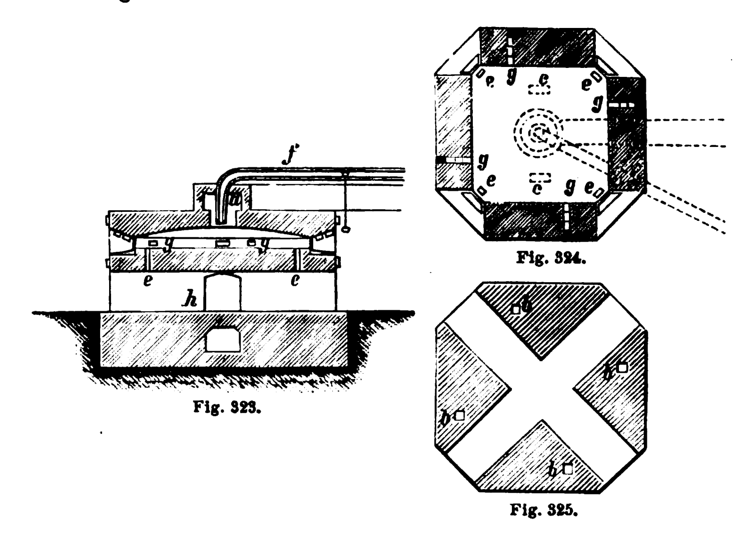


Fig. 323.

Fig. 324.

Fig. 325.

Dicke gestürzt. In der Längsaxe der Stadeln wurden zur Beförderung des Zuges zwei quadratische Holzlutten aufgestellt, welche ihrerseits mit im Erze ausgesparten Sohlencanälen in Verbindung standen.

Vor dem Anzünden des Stadels wurde auf das Erz eine Lage Schlich gebracht und der Stadel dann vermauert. Das Anzünden geschah durch in die Holzlutten eingeschüttete glühende Kohlen. Die Röstung dauerte 5 bis 8 Tage.

Auf der Georgshütte bei Dobschau in Ungarn wurden Erze mit 4,5% Ni und 1,5% Co in überwölbten Stadeln von 3 m Höhe, 5 m Länge und 4 m Weite, welche mit Flugstaubkammern verbunden waren, geröstet. Der Einsatz in einen Stadel betrug 40 t Erz. Zu dem Röstbette des letzteren wurden 6—7 cbm Holz verwendet. Die Röstung dauerte 2—3 Tage.

---

[1]) Badoureau, B.- u. H. Ztg. 1878. S. 205.

Digitized by Google

Zu Losonezhütte in Ungarn[1]) wurden Erze mit 14 bis 20% Ni und Co und ½% Cu in Flammöfen von 3×3 m Sohlenfläche bei Einsätzen von 800 kg bis 1 t geröstet. Als Brennstoff diente Holz.

Ein für die Röstung von Erzen und Speisen von Flechner[2]) angegebener Flammofen mit Gasfeuerung, welcher zu Schladming in Steiermark sowie für directe Feuerung in Westfalen in Anwendung stehen soll, ist aus den Figuren 323, 324 u. 325 ersichtlich. Durch den Canal a tritt das Gas in die Mitte des Ofens. Die zur Verbrennung desselben erforderliche Luft wird durch das Rohr f zugeführt. Die Feuergase treten durch die 4 in den Seitenwänden des Ofens angebrachten Oeffnungen (Füchse) g in die senkrechten Canäle b und aus den letzteren in den Essencanal. Das Erz wird durch zwei im Heerdgewölbe angebrachte Oeffnungen c in den Ofen eingeführt. Die Arbeitsöffnungen befinden sich an den 4 Ecken des Ofens. Vor jeder derselben befindet sich ein senkrechter Canal e, welcher mit den sich kreuzenden Gewölben h in Verbindung steht. In dieselben werden Wagen eingeschoben, um das durch die Canäle e zu entleerende Röstgut aufzunehmen.

Das Verschmelzen der Nickelerze auf Rohspeise.

Sind von dem Arsennickel nur Gangarten abzuscheiden, so werden die betreffenden Erze unter Zuschlag von Fluss- und Verschlackungsmitteln in Schachtöfen oder Flammöfen geschmolzen. Abgesehen von der Verschlackung der Gangarten werden chemische Veränderungen durch diesen Prozess nicht beabsichtigt.

Sind die Erze aber durch eine vorgängige Röstung in ein Gemenge von Oxyden, Arseniaten und unzersetzten Arsenmetallen bzw. von Sulfaten und unzersetzten Schwefelmetallen verwandelt worden, so soll der gesammte Nickelgehalt des Röstgutes in einer Speise angesammelt werden; die Gangarten sollen vollständig und das Eisen nach Möglichkeit verschlackt werden. Ein etwaiger gewinnbarer Kupfergehalt soll in einem Steine angesammelt werden.

Diese Art des Schmelzens wird gewöhnlich in Schachtöfen ausgeführt, kann aber auch in Flammöfen bewirkt werden.

Bei der Ausführung des Schmelzens in Schachtöfen, wie es auf dem Continente die Regel bildet, wird das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt und durch Kieselsäure verschlackt. Das Nickeloxydul wird theils zu Metall reducirt, theils setzt es sich mit Arseneisen in Arsennickel und Eisenoxydul um, welches letztere durch die Kieselsäure verschlackt wird. Das metallische Nickel wird theils von den höheren Arsenicirungsstufen des Nickels bis zur Bildung von Ni_2As aufgenommen, theils entzieht es dem Arseneisen ein Theil Arsen. Das Arseneisen wird dadurch entweder auf

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 206.
[2]) B.- u. H. Ztg. 1879. S. 211.

Digitized by Google

eine niedrigere Arsenicirungsstufe gebracht oder es wird, falls dies nicht möglich ist, Eisen aus demselben ausgeschieden. Das letztere wird entweder von der Speise aufgenommen oder es bildet mit einem entsprechenden Theile Eisenoxyd Eisenoxydul, welches letztere verschlackt wird.

Das arsensaure Nickel wird zu Arsennickel reducirt. Das Eisenarseniat verliert im oberen Theile des Ofens den grösseren Theil der Arsens, indem die Arsensäure durch die Einwirkung des Kohlenoxyds zu Arseniger Säure reducirt wird, welche sich verflüchtigt, während sich Kohlensäure bildet und Eisenoxyd zurückbleibt. Das letztere wird zu Eisenoxydul reducirt und verschlackt.

Sind Schwefelmetalle und Sulfate des Kupfers und Eisens anwesend, so treten die nämlichen Reactionen ein, wie sie oben beim Verschmelzen der gerösteten geschwefelten Nickelerze dargelegt sind. Das Schwefelkupfer vereinigt sich mit den noch verbliebenen Schwefelmetallen zu einem Stein.

Das Arsennickel vereinigt sich mit dem noch verbliebenen Arseneisen sowie mit den sonstigen noch etwa vorhandenen Arsenmetallen zu einer Speise. Findet anwesendes Kupfer keinen Schwefel zur Bindung desselben, so geht es in die Speise.

Der Stein wird, wenn er in sehr geringer Menge vorhanden ist, von der Schlacke und der Speise aufgenommen. Andernfalls scheidet er sich über der Speise aus.

Die anwesenden Erden sowie der grösste Theil des Eisens werden verschlackt. Ist nicht hinreichend Arsen zur Bindung des Nickels anwesend, so geht ein entsprechender Theil desselben in die Schlacke. Etwa vorhandenes Nickelsilicat, welches sich in Folge einer zu hohen Temperatur bei der Röstung gebildet hat, geht zum grössten Theil in die Schlacke. Da sich Nickelsilicat und Arseneisen nur sehr unvollkommen zerlegen, so ist es nicht möglich, das gesammte verschlackte Nickel durch diese Reaction in die Speise zu führen.

Die Schmelzbeschickung wird so zusammengesetzt, dass eine Singulosilicatschlacke mit mindestens 30% Eisenoxydulgehalt entsteht. Eine saure Schlacke wirkt auf die Verschlackung von Nickel hin. (Nach Badoureau gehen beim Zusammenschmelzen von Nickel- und Kobaltarsenür mit einer 30% Eisenoxydul enthaltenden Schlacke Nickel und Kobalt fast gar nicht in die Schlacke.) Im Uebrigen gelten für die Schlackenbildung die nämlichen Grundsätze, wie sie oben für das Verschmelzen der geschwefelten Nickelerze in Schachtöfen dargelegt sind.

Auch für die Einrichtung und den Betrieb der Schachtöfen gilt das bei der Verhüttung der geschwefelten Nickelerze Gesagte. Die Zustellung der Oefen ist meistens die als Sumpföfen oder Tiegelöfen.

Ohne vorgängige Röstung wurde zu Sangerhausen[1]) früher

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1864. S. 59.

Digitized by Google

schwerspathhaltiger Kupfernickel verschmolzen. Die Schachtöfen waren 1,9 m hoch und 0,32 m weit und als Sumpföfen zugestellt. Auf 100 G.-Th. Erz schlug man 1 Th. Flussspath, 2 Th. Thon und 4 Th Quarz, sowie eine angemessene Menge Schlacke von der nämlichen Arbeit zu. Auf 100 G.-Th. Erz wurden 4,4 hl Kohle verbraucht. Die erhaltene Speise hatte bis 40% Ni.

Geröstete Erze wurden beispielsweise zu Schladming in Steiermark, Dobschau in Ungarn, Leogang im Salzburgischen verschmolzen.

Zu Schladming[1]) wurden die in Stadeln gerösteten Erze mit 11% Ni und 1% Co in Schachtöfen mit Tiegelofenzustellung von 2 m Höhe mit 1 Form in der Hinterwand verschmolzen. Diese Oefen besassen trapezförmigen Horizontalquerschnitt mit 0,48 m Weite an der Formwand und 0,55 m Weite an der Vorderwand und 0,63 m Tiefe. Die Form lag 1,70 m unter der Gichtebene und 0,25 m über der Ofensohle. Der Tiegel hatte 2 Stichlöcher. Jedem derselben entsprach ein vor dem Ofen liegender Stechheerd, welcher aus mit Kalkmilch zu einem Brei angerührter Schlacke vom Erzschmelzen hergestellt war. Die Beschickung bestand aus 89 Th. geröstetem Erz und 19 Th. Quarz. In 24 Stunden setzte man 5 t Erz mit 900 kg Holzkohlen durch. Die Speise, welche alle 2 Stunden abgestochen wurde, enthielt:

45	bis	47	%	Ni
4	-	6	-	Co
8	-	10	-	Fe
1	-	1,5	-	Cu
33	-	36	-	As
1	-	2	-	S
1	-	2	-	Kohle

Auf Georgshütte bei Dobschau in Ungarn[2]) wurden 1876 in Stadeln geröstete Erze mit 4½% Ni und 1½% Co in zweiförmigen 5 m hohen Schachtöfen mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt verschmolzen. Der Durchmesser betrug in der Formebene 1 m, in der Gichtebene 1,20 m. Die Rüsselweite der Formen betrug je 7 cm, die Windpressung 60 mm Quecksilbersäule. Die Beschickung bestand aus 100 Th. Erz, 3—4 Th. Quarz, 8 bis 12 Th. Kalkstein, 5 bis 10 Th. reicher Schlacke. In 24 Stunden wurden 7 bis 10 t Erz durchgesetzt. Auf 1 t Erz verbrauchte man 0,2 t Holzkohle. Die gewonnene Speise enthielt 16 bis 26 Th. Nickel und Kobalt.

Zu Leogang im Salzburgischen[3]) wurden in Stadeln geröstete kalkige Erze mit 2 bis 3% Nickel und Kobalt in 1,20 m hohen und 0,75×0,75 m weiten Schachtöfen unter Zuschlag von Quarz verschmolzen. Die hierbei erhaltene Schlacke war kobalthaltig.

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 205.
[2]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 206.
[3]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 206.

Digitized by Google

Das Verschmelzen der Erze in Flammöfen soll nur in England gebräuchlich sein. Hierbei setzt sich durch die Röstung gebildetes Nickeloxydul und Nickelarseniat mit Arseneisen in Eisenoxydul und Arsennickel um. Das Eisen wird verschlackt. Beispiele von dieser Art des Schmelzens sind dem Verfasser nicht bekannt geworden.

2. Die Verarbeitung der Rohspeise auf raffinirte Nickelspeise.

Die Verarbeitung der Rohspeise auf raffinirte Speise, durch welche die Entfernung des Eisens mit einem entsprechenden Theile Arsen beabsichtigt wird, besteht entweder darin, dass man die Rohspeise röstet und in Schachtöfen verschmilzt und nöthigenfalls die erhaltene Speise nochmals in der nämlichen Weise behandelt, oder darin, dass man die Rohspeise röstet und in Flammöfen verschmilzt und diese Operationen bei noch nicht hinreichender Reinheit der erhaltenen Speise wiederholt, oder darin, dass man die geröstete Rohspeise in Tiegeln verschmilzt, oder darin, dass man die aus der Rohspeise durch Rösten und Schmelzen derselben in Schachtöfen oder Flammöfen erhaltene Speise ohne vorgängige Röstung einem oxydirenden Schmelzen in Flammöfen unterwirft.

Die chemischen Vorgänge bei der Röstung der Speise sind die nämlichen wie bei der Röstung der Erze.

Die chemischen Vorgänge beim Verschmelzen der gerösteten Speise in Schachtöfen sind, abgesehen von der Verschlackung der Erden, die nämlichen wie beim Verschmelzen der gerösteten Erze in Schachtöfen.

Die chemischen Vorgänge beim Verschmelzen der gerösteten Speisen in Flammöfen bestehen hauptsächlich darin, dass das Arseneisen sich mit den Oxyden und Arseniaten von Nickel in Eisenoxydul und Arsennickel umsetzt. Das Eisenoxydul wird durch zugeschlagene oder im Heerde befindliche Kieselsäure sowie durch Zuschläge von Pottasche und Natron verschlackt, während das Nickel in die Speise geführt wird.

Das Verschmelzen der gerösteten Speise in Tiegeln verläuft ebenso wie das Verschmelzen derselben in Flammöfen.

Beim oxydirenden Schmelzen von ungerösteter Speise in Heerden oder Flammöfen wird zuerst das Eisen oxydirt bzw. in Eisenarseniat verwandelt (wie bei der Plattner'schen Nickelprobe) und lässt sich durch Aufstreuen von Sand, Glas, Quarz auf das Metallbad verschlacken. Nach dem Eisen folgt das Kobalt und erst nach dem Kobalt das Nickel. Der Oxydationsprozess lässt sich daher bei wiederholtem Abziehen der Schlacke und bei wiederholtem Aufstreuen von Sand oder armen quarzigen Erzen auf die geschmolzenen Massen so einrichten, dass das Nickel an Arsen gebunden bleibt, während das Eisen verschlackt wird.

Das Rösten der Speise geschieht in Stadeln oder Flammöfen. Auch hier sind Flugstaubkammern für die Unschädlichmachung bzw. Gewinnung der Arsenigen Säure anzuwenden. Als Flammofen hat sich besonders der

Digitized by Google

oben (Seite 582) beschriebene Flechner'sche Ofen sowohl bei Anwendung von Gas als auch bei Anwendung directer Feuerung bewährt.

Die Schmelzschachtöfen sind ebenso eingerichtet wie die Schmelzschachtöfen für die Erze.

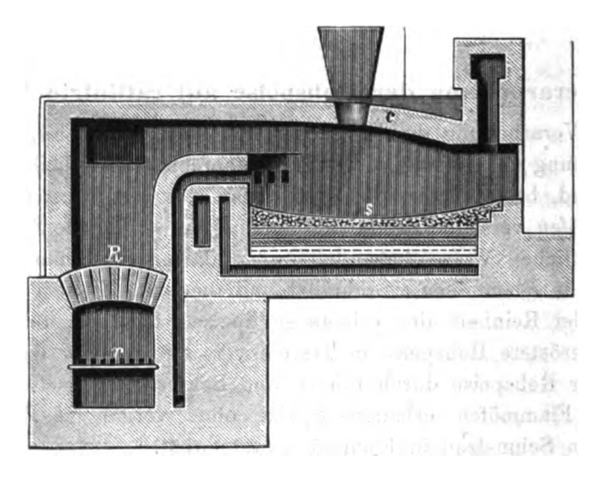


Fig. 326.

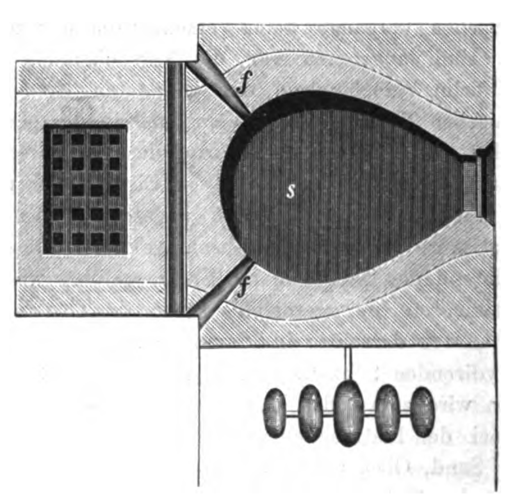


Fig. 327.

Von Flammöfen zum Verschmelzen bzw. Verblasen der Speise sind zu erwähnen der ungarische Flammofen und der Flammofen mit Gasfeuerung von Flechner.

Die Einrichtung des ungarischen Flammofens ist aus den Figuren 326 und 327 ersichtlich[1]). Die Sohle s des Ofens, welche 2,40 m Länge

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 206. Kerl, Metallhüttenkunde S. 588.

Digitized by Google

und eine grösste Breite von 1,90 m besitzt, besteht aus übereinanderliegenden Schichten von Schlacke, Thon, Sand und Mergel. Der Schmelzheerd ist in die Mergelschicht eingeschnitten. c ist das an seiner höchsten

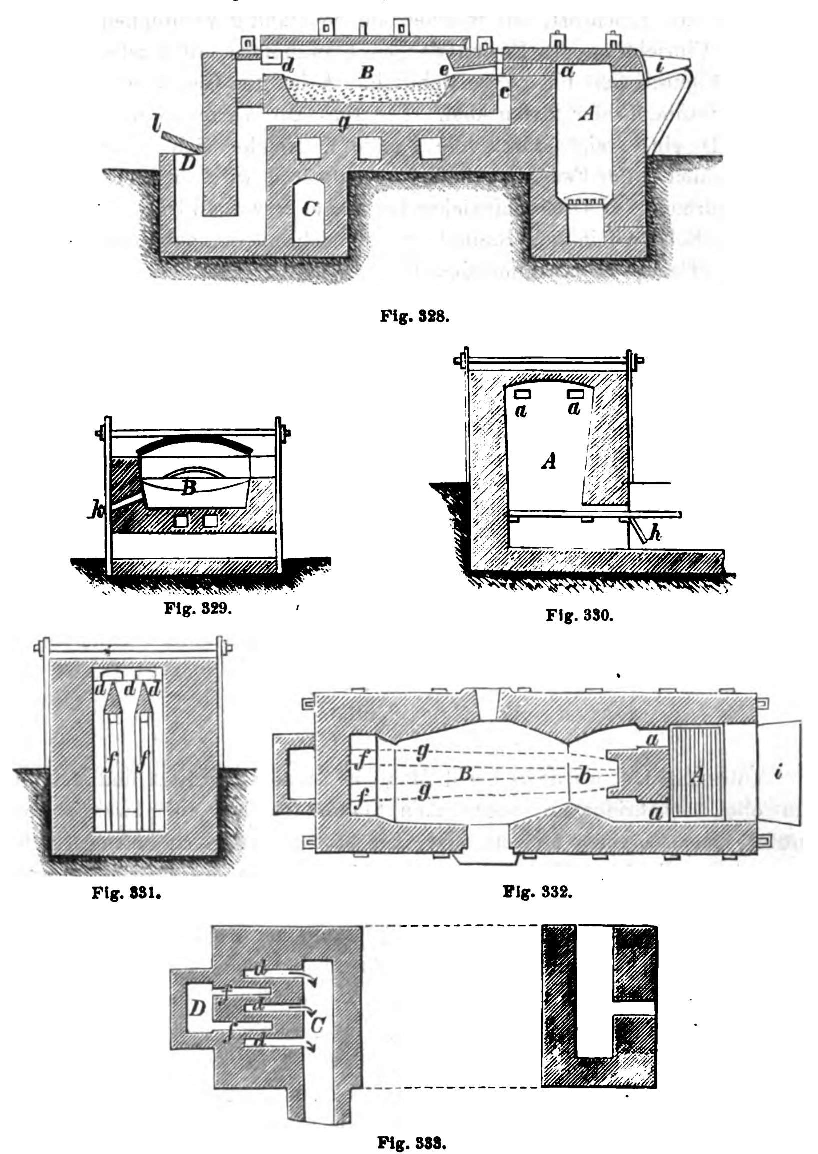


Fig. 328.

Fig. 329.

Fig. 330.

Fig. 331.

Fig. 332.

Fig. 333.

Stelle 0,80 m über der Heerdsohle befindliche Gewölbe. f sind die Windeinströmungsöffnungen von 6 cm Rüsselweite. Durch dieselben wird Wind von 26 cm Wassersäule Pressung in den Heerdraum geblasen. Der Feuerungsraum ist 1,25 m lang und 0,80 m breit. Derselbe enthält 2 übereinander-

Digitized by Google

liegende Roste R und r, von welchen der obere R aus Schlackenziegeln, der untere r aus Eisenstäben besteht. Auf dem oberen Rost wird Holz verbrannt. Die verkohlten Stücke desselben fallen durch die Fugen des Rostes auf den Eisenrost, auf welchen sie vollständig verbrennen.

Die Einrichtung des Flechner'schen Flammofens mit Gasfeuerung ist aus den Figuren 328 bis 333 ersichtlich. A ist der Gasgenerator, B der Erhitzungsraum, C der Essencanal. Die Luft zur Verbrennung des Gases tritt bei D ein, steigt durch die Canäle f, welche sich zwischen den Abzugscanälen d der Feuergase befinden, aufwärts, wird in dem sich unter dem Heerdraum des Ofens hinziehenden Canal g vorgewärmt und gelangt durch den Schlitz c in den Raum b, wo sie sich mit den aus dem Generator durch die Canäle a zuströmenden Gasen mischt. Die brennenden Gase treten durch den Schlitz e in den Erhitzungsraum und aus dem letzteren durch die Füchse d in den Essencanal C. Durch das Füllblech i wird der Brennstoff in den Generator geführt. Das Gewölbe des Ofens ist in Scharnieren beweglich. Der Zutritt der Verbrennungsluft zu den Gasen wird durch die Klappthüre l regulirt.

Auf Georgshütte bei Dobschau[1]) wurde Rohspeise mit 16 bis 26 % Ni und Co in 3 bis 5 Feuern in Stadeln geröstet und dann in dem nämlichen Schachtofen wie die Erze (Seite 584) auf eine concentrirte Speise verschmolzen. In 24 Stunden wurden 11 t Speise mit 23 % Quarz und 26,5 % Holzkohlen durchgesetzt. Die concentrirte Speise enthielt:

Ni, Co	31,9 %
Cu	1,9 -
Fe	26,4 -
As	36,3 -
S	3,1 -

Diese Speise wurde 3 bis 4 Male in Stadeln geröstet und dann in dem oben beschriebenen ungarischen Flammofen auf eine zweimal concentrirte Speise verschmolzen. Der Einsatz in denselben betrug 1,8 bis 2 t geröstete Speise. Erst nach dem Einschmelzen des Röstgutes, wozu 10 Stunden erforderlich waren, gab man Wind und schlug zeitweise Glas, Quarz und Soda zu. Um eine Verschlackung von Kobalt in erheblichem Maasse zu vermeiden, entfernte man nicht alles Eisen, sondern hörte mit Verblasen auf (nach 12 bis 14 Stunden), wenn der Eisengehalt bis auf 8 bis 10 % entfernt war. Auf 100 G.-Th. geröstete concentrirte Speise verbrauchte man 2 Th. Glas, 4 Th. Quarz und 1 Th. Soda. Die zweimal concentrirte Speise hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Ni, Co	50	bis	52 %
Cu	1	-	2 -
Fe	8	-	10 -
As	38	-	40 -
S	1	-	2 -

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 206.

Digitized by Google

Die Schlacke enthielt 1 bis 2 % Ni und Co und wurde beim Erzschmelzen zugesetzt.

Die zweimal concentrirte Speise wurde auf Kobalt und Nickel verarbeitet.

Auf der Hütte zu Maudling[1]) in Oesterreich wurde die Rohspeise von Schladming in Steiermark mit 45 bis 47 % Ni und 4 bis 6 % Co zuerst in Flammöfen mit achteckiger Sohle und in der Mitte des Ofens unter der Ofensohle liegender Feuerung sowie mit 8 Arbeitsthüren geröstet und dann in Graphittiegeln mit Pottasche und Quarz verschmolzen. In jeden Graphittiegel, deren 8 in einem Windofen standen, wurden 16 bis 20 kg geröstete Rohspeise mit 30 % Pottasche und 12 % Quarz eingesetzt. Das Anheizen des Ofens erforderte 3 Stunden; nach weiteren 6 Stunden war das Einschmelzen bewirkt; die Tiegel blieben nun noch 17 Stunden im Feuer und wurden dann ausgehoben und entleert. In 24 Stunden wurden 55 hl Holzkohlen verbraucht. Aus 100 G.-Th. gerösteter Rohspeise erhielt man 55 G.-Th. raffinirte Speise mit 67 % NiCo und Cu, 2 % Fe und 31 % As. Die Schlacke war ein Gemenge von Arseniaten und Silicaten des Co und Fe.

Zu Leogang[2]) im Salzburgischen wurde die Rohspeise in Stadeln 3 bis 5 Male geröstet und dann mit Quarz und Schlacken vom ersten Schmelzen in Schachtöfen auf concentrirte Speise verschmolzen. Die letztere wurde in einem ungarischen Flammofen mit Quarzsohle verblasen. Man blies so lange unter wiederholtem Abziehen der Schlacke und unter Zusatz von Sand, bis alles Eisen verschlackt war. Die zuletzt gebildete Schlacke war kobalthaltig und wurde mit Quarz und Arsen auf Kobaltspeise verschmolzen.

Die Verarbeitung der raffinirten Nickelspeise auf Rohnickel.

Die Verarbeitung der raffinirten Nickelspeise auf Rohnickel geschieht durch ein Totrösten derselben und durch die Reduction der totgerösteten Speise zu Nickel.

Das Totrösten der raffinirten Nickelspeise.

Das Totrösten der raffinirten Nickelspeise bezweckt die Ueberführung des Arsennickels in Nickeloxydul. Man erreicht diesen Zweck durch eine wiederholte oxydirende Röstung in Verbindung mit der Zersetzung der entstandenen Arseniate durch Einmengen von Kohle enthaltenden Körpern in die Röstpost oder mit der Verwandlung eines Theiles des Arsens in arsensaures Alkali durch Zusatz von Salpeter und Soda zu der Röstpost, oder durch Verbindung des Einmengens von Kohle und zuletzt von Salpeter oder Salpeter und Soda in die Röstpost mit der oxydirenden Röstung der Speise.

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 206.
[2]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 206.

Digitized by Google

Durch die oxydirende Röstung wird das Arsennickel unter Entweichen von Arseniger Säure in Nickeloxydul und Nickelarseniat verwandelt. Das letztere Salz wird durch Erhöhung der Temperatur unter Bildung eines basischen Arseniates nur theilweise von seinem Arsengehalte befreit. Durch Kohle wird das Nickelarseniat zu Arsennickel reducirt, welches bei der nun folgenden Oxydation unter Abgabe eines Theiles Arsen in dem Verbindungszustande der Arsenigen Säure wieder in Oxyd und eine kleinere Menge basisches Arseniat verwandelt wird. Durch Einmengen von Kohle in die Röstpost wird das letztere wieder zu Arsennickel reducirt, welches durch die wieder folgende Oxydation wieder einen Theil Arsen verliert u. s. f. Es lässt sich auf diese Weise durch fortgesetzte Oxydation und Reduction das Arsen ziemlich vollständig entfernen.

Auch lässt sich das Arsen durch Einmengen von Salpeter in die Röstpost in ein leicht durch Wasser aus dem Röstgute auszulaugendes alkalisches Arseniat verwandeln.

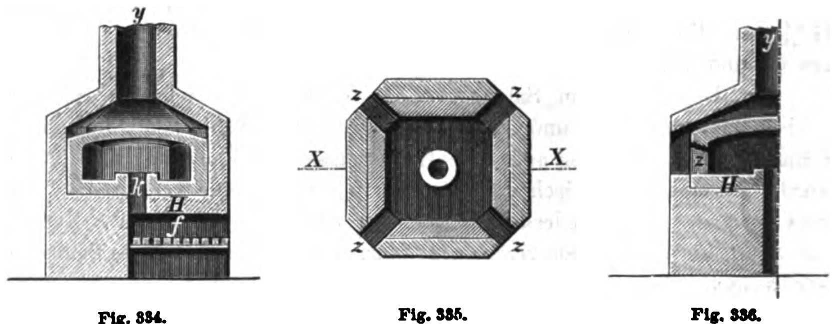


Fig. 334. Fig. 335. Fig. 336.

Man entfernt mit Hülfe dieser Reaction die letzten Theile von Arsen und Schwefel (welcher letztere Alkalisulfat bildet) aus der Röstpost. Dem Salpeter setzt man auch wohl häufig Soda oder Soda und Chlornatrium zu. Durch das Chlornatrium wird ein Theil des Arsens als Chlorarsen und etwa vorhandenes Antimon als Chlorantimon verflüchtigt.

(Abgesehen von der Röstung lässt sich das Arsen auch durch Schmelzen der Speise mit Salpeter und Soda sowie durch Schmelzen derselben mit Soda und Schwefel und Auslaugen der gebildeten Salze, sowie in der Form von Schwefelarsen durch Erhitzen der Speise mit Schwefel bei Luftabschluss entfernen).

Zu Schladming in Steiermark[1]) wurde die raffinirte Speise in Oefen, deren Einrichtung aus den Figuren 334, 335 und 336[2]) ersichtlich ist, tot geröstet.

Die Feuerung 7 liegt unter der Heerdsohle H. Der Heerd hat eine Fläche von 2 m im Quadrat. Die Feuergase steigen durch den in der

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 228.

[2]) Kerl, Metallhüttenk. S. 548.

Digitized by Google

Mitte des Heerdes mündenden senkrechten Canal k in den Erhitzungsraum. Aus dem letzteren treten sie durch 4 in den Ecken desselben befindliche Oeffnungen z, welche gleichzeitig als Arbeitsöffnungen dienen, in vor demselben angebrachte Rauchfänge und ziehen über das Ofengewölbe in die Esse y.

Der Einsatz in den Ofen betrug 200 kg Speise, welche in 24 Stunden bei Holzfeuerung tot geröstet wurde. Nach Ablauf von 20 Stunden wurden 20 kg eines Gemenges von gleichen Theilen Salpeter und Soda zugesetzt, welches das noch vorhandene Arsen in arsensaures Alkali überführte. Das letztere wurde nach beendigter Röstung in einem Bottich mit Wasser ausgelaugt. Der ausgelaugte Rückstand bestand aus Nickeloxydul.

Auf Georgshütte bei Dobschau[3]) in Ungarn wurde (1867) die raffinirte Speise in einem Flammofen mit doppelter Sohle geröstet. Gegen Ende der ersten Röstung wurden in Zeiträumen von je $^1/_2$ Stunde Tannenspähne oder Holzkohlenstaub in die Röstpost eingemengt. Das Röstgut wurde

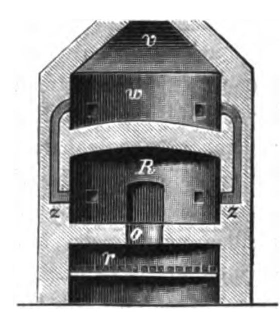


Fig. 337.

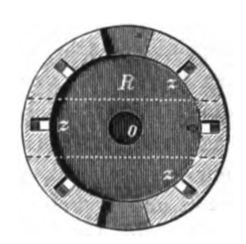


Fig. 338.

gesiebt und gemahlen und dann mit 10 % seines Gewichtes Soda, 5 % Salpeter und 10 % Seesalz einer zweiten (4stündigen) Röstung unterworfen, wobei Arsen und Antimon theils als Chlormetalle verflüchtigt, theils in arsensaure und antimonsaure Alkalien übergeführt wurden. Das Röstgut blieb hierbei 2 Stunden breiartig.

Nach beendeter Röstung wurden die arsensauren und antimonsauren Alkalien durch wiederholtes Behandeln des Röstgutes mit heissem Wasser entfernt.

Die Reduction der totgerösteten Speise zu Rohnickel

geschieht in der nämlichen Weise wie die oben beschriebene Reduction des tot gerösteten Nickelsteins zu Rohnickel (s. Seite 572). Ist dieselbe kupferhaltig, so erhält man ein kupferhaltiges Rohnickel. Zu Schladming in Steiermark[1]) wurde (1860 bis 1867) die tot geröstete und darauf gemahlene Speise mit 4 % Syrup gemengt, auf einer Weissblechplatte zu 1,7 kg schweren Kuchen von 0,15 m Breite, 0,25 m Länge und 0,008 m Dicke

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 244.

Digitized by Google

geformt, getrocknet und in Würfel zerschnitten. Die Würfel wurden (an der Sonne oder im Backofen) getrocknet und in Tiegeln aus feuerfestem Thon zu Metall reducirt. In einen Tiegel setzte man 12 bis 13 kg Würfel (Nickeloxydul) mit 1,3 kg Kohlenstaub ein. Es wurden 40 Tiegel in einen runden Ofen eingesetzt, dessen Einrichtung aus den Figuren 337 und 338 ersichtlich ist. R ist der Raum zur Aufnahme der Tiegel (Erhitzungsraum). Die Feuerung befindet sich unter der Sohle desselben. Die auf dem Roste r erzeugten Feuergase treten durch die in der Mitte des Ofens befindliche Oeffnung o in den Erhitzungsraum und aus diesem durch die 6 Füchse z in einen über dem Ofengewölbe befindlichen Raum w, aus welchem sie in die Esse v steigen.

Die Erhitzung der Tiegel, welche durch Holz bewirkt wird, dauert 48 Stunden. Man erhält in einer Operation 350 kg Rohnickel.

B. Die Gewinnung des Nickels aus Hütten-Erzeugnissen.

Als nickelhaltige Hütten-Erzeugnisse, aus welchen auf trockenem Wege Nickel oder Nickel-Legirungen gewonnen werden, kommen besonders nickelhaltige Speisen, welche sich bei der Verhüttung von Kupfer-, Blei- und Silbererzen bilden und den oft sehr geringen Nickelgehalt dieser Erze in sich aufnehmen, ferner nickelhaltiges Rohkupfer oder Gaarkupfer, in welchen Erzeugnissen sich bei mangelndem Arsengehalt der Kupfererze der gewöhnlich sehr geringe Nickelgehalt derselben ansammelt, ferner nickelhaltige Schlacken und nickelhaltige Eisensauen in Betracht.

Die Speisen werden in der nämlichen Weise wie die bei der Gewinnung arsenhaltiger Nickelerze fallenden Rohspeisen verarbeitet. Enthalten sie grössere Mengen von Blei, Kupfer und Silber, so sucht man Blei und Silber als Silberblei (Werkblei) und das Kupfer nach Möglichkeit als Kupferstein aus denselben auszuscheiden. Das Blei lässt sich durch Rösten und reducirendes Schmelzen der Speise entfernen und nimmt, falls Silber vorhanden ist, eine grössere Menge desselben auf. Das Silber lässt sich zum grossen Theile durch Verschmelzen der Speise mit bleiischen Vorschlägen in Werkblei überführen. Das Kupfer bindet man durch Verschmelzen der Speise mit Schwerspath (oder wenn nicht vorhanden, mit Pyrit) an Schwefel. Es bleibt bei diesen Operationen schliesslich eine an Nickel angereicherte, von dem grösseren Theile der gedachten Metalle befreite Speise zurück, welche in der oben beschriebenen Weise verarbeitet wird.

So wurden beispielsweise zu Freiberg kupfer-, blei- und silberhaltige Speisen, welche bei der Kupfer-, Blei- und Silbergewinnung fielen, unter Zuschlag von Schwerspath, bleiischen Vorschlägen und Schlacken wiederholt in Schachtöfen auf Werkblei, Kupferstein und kupfer-, blei- und silberärmere Speisen verschmolzen. Wenn die Speisen durch diese Arbeiten auf 15 bis 18% Nickel und Kobalt angereichert waren, wurden sie ohne

Digitized by Google

vorgängige Röstung in Flammöfen unter Zuschlag von 50 bis 60 % Schwerspath und 20 bis 25 % Quarz auf bleihaltigen Kupferstein und eisenfreie Speisen mit 40 bis 44 % Nickel und 8 % Kupfer verschmolzen.

Nickelhaltiges Rohkupfer wird verblasen, wobei man nickelhaltige Krätzen und nickelfreies Kupfer erhält. Die Krätzen verschmilzt man in Schachtöfen auf nickelhaltiges Rohkupfer oder, falls sie grössere Mengen von Arsen und Antimon enthalten, auf Speisen. Das aus den Krätzen erhaltene Rohkupfer, das sog. Krätzkupfer, giebt beim Verblasen bzw. Gaarmachen wieder Krätzen, in welchen sich der Nickel- und Kobaltgehalt anreichert. Beim Verschmelzen dieser Krätzen in Schachtöfen erhält man ein an Nickel noch weiter angereichertes Kupfer. Durch Wiederholung der Schmelz- und Verblaseprozesse erhält man schliesslich eine Nickelkupferlegirung, welche an Nickelwerke abgegeben wird.

Die Krätzen lassen sich auch unter Zuschlag von Schwefelkies auf einen nickelhaltigen Stein oder unter Zuschlag von Schwerspath und Arsenikkies auf Speise und Kupferstein verschmelzen. Auch hat man aus nickelhaltigem Rohkupfer das Nickel auf nassem Wege gewonnen.

Aus nickelhaltigen Schlacken gewinnt man das Nickel, falls dieselben kupferfrei sind, durch Verschmelzen derselben in Schachtöfen mit Schwerspath oder Pyrit, wodurch das Nickel in einen Stein übergeführt wird, oder durch Verschmelzen mit Arsenkies, wodurch das Nickel in eine Speise übergeführt wird. Enthalten die Schlacken auch gleichzeitig Kupfer in gewinnbarer Menge, so verschmilzt man sie in Schachtöfen mit Schwerspath oder Pyrit und Arsenkies, wodurch das Nickel in eine Speise, das Kupfer zum grössten Theile in einen Stein übergeführt wird. Eine gute Trennung von Kupfer und Nickel ist hierdurch indess nicht zu erreichen. Es ist daher, falls Kupfer und Nickel nur einigermaassen getrennt werden sollen, erforderlich, die erhaltene kupferhaltige Speise und den erhaltenen nickelhaltigen Stein wiederholt mit Schwerspath und Arsenkies zu verschmelzen.

Beispielsweise wurde in Altenau die nickel- und kupferhaltige Schlacke vom Verblasen des Krätzkupfers in Schachtöfen unter Zuschlag von Pyrit und Arsenkies auf Speise und Stein von der nachstehenden Zusammensetzung verschmolzen:

	Speise	Stein
Ni (Co)	26,77	6,10
Cu	19,85	37,24
Fe	15,82	20,84
Pb	12,14	16,10
As	12,15	Spur
Sb	10,01	0,47
S	4,57	19,25

Die Speise wurde in Haufen 3 Male geröstet und dann mit 5% Arsenkies, 12,5 % Baryt, 50 % Krätzkupferschlacken und 50 % Bleistein-

Digitized by Google

schlacken im Schachtofen auf eine zweite Speise und einen zweiten Stein von der nachstehenden Zusammensetzung verschmolzen.

	Speise	Stein
Ni	35,13	4,37
Cu	17,18	37,45
Fe	8,41	12,68
Pb	6,59	22,81
As	18,65	Spur
Sb	10,82	Spur
S	2,16	24,48
Co	10,7	—

Die Speise wurde an Kobaltwerke verkauft.

Aus nickelhaltigen Eisensauen sucht man das Nickel dadurch zu gewinnen, dass man dieselben in kleinen Gaarheerden verbläst und das hierbei gebildete Eisenoxydul durch Quarz verschlackt, so dass man schliesslich kupfer- und nickelreiche Legirungen erhält (früher in Klefva in Schweden üblich) oder dadurch, dass man sie im kleinen Heerd verbläst und durch Aufstreuen von Rohstein oder Erz das Nickel in einen Stein überführt (früher auf Ringeriges Nickelwerk in Norwegen üblich).

Auf einer sächsischen Hütte hat man[1]) nickel-, kobalt- und molybdänhaltige Eisensauen (mit 80 % Fe, 2,5 % Cu, 2 % Ni, 1,5 % Co, 6 % Mo, 8 % S) nach vorgängigem Granuliren im Flammofen geröstet und dann unter Quarzzuschlag im Flammofen oxydirend geschmolzen, wodurch man unter Verschlackung des grössten Theiles des Eisens einen an Molybdän, Nickel und Kobalt reichen König erhielt. Der letztere wurde im Flammofen mit Salpeter und Soda geglüht, wodurch molybdänsaures Alkali gebildet wurde. Durch Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser wurde das alkalische Molybdat entfernt, so dass man einen Rückstand erhielt, welcher grösstentheils aus einem Gemenge der Oxyde von Nickel, Kobalt und Kupfer bestand. Derselbe wurde mit Arsenkies auf eine Speise verschmolzen.

Neue Vorschläge für die Gewinnung des Nickels aus Erzen und Hütten-Erzeugnissen auf trockenem Wege.

Von neueren Vorschlägen der Gewinnung des Nickels auf trockenem Wege ist der von Mond zu erwähnen, welcher das im Zustande des Oxyds in Erzen oder Hüttenerzeugnissen vorhandene Nickel in Nickelcarbonyl [$Ni(CO_4)$], verwandelt und das letztere in höherer Temperatur in Nickel und Kohlenoxyd zerlegt. Mond entdeckte, dass fein vertheiltes Nickel durch Kohlenoxyd bei einer unter 150° liegenden Temperatur in gasförmiges Nickelcarbonyl verwandelt wurde. Dieser Körper stellt eine

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878 S. 213.

Digitized by Google

bei 43 ° siedende farblose Flüssigkeit dar, deren Dämpfe sich beim Erhitzen auf 180 ° in Nickel und Kohlenoxyd zersetzen.

Nach Mond soll man zunächst aus den Erzen bzw. Hütten-Erzeugnissen durch Rösten (besonders aus den canadischen Pyrrhotiten) Nickeloxydul herstellen und dasselbe dann durch Wasserstoff oder andere gasförmige Reductionsmittel bei einer Temperatur von 350 bis 400 ° zu Metall reduciren. Das auf diese Weise erhaltene fein vertheilte Metall soll bei einer Temperatur von 50 ° der Einwirkung eines Stromes von Kohlenoxyd unterworfen werden, welches das Nickel in dem Verbindungszustande des Carbonyls verflüchtigt. Der das Nickelcarbonyl enthaltende Gasstrom soll in Gefässe geleitet werden, in welchen sich durch Erhitzung desselben auf 180° das Nickel als Metall von grosser Reinheit ausscheidet. Das frei gewordene Kohlenoxyd soll wieder zur Bildung neuer Mengen von Nickelcarbonyl verwendet werden.

Dieses Verfahren, welchem mancherlei technische Schwierigkeiten entgegenstehen dürften, ist in Birmingham zur Ausführung im Grossen gebracht worden. Ueber die wirthschaftlichen Ergebnisse desselben liegen bis jetzt noch keinerlei Nachrichten vor.

II. Die Gewinnung des Nickels unter Zuhülfenahme des nassen Weges.

Der nasse Weg der Nickelgewinnung findet zur Zeit besonders dann Anwendung, wenn es sich darum handelt, aus kupfer- (und kobalt-) haltigen Steinen und Speisen reines Nickeloxydul oder Nickel zu gewinnen. Unmittelbar auf Erze findet er nur selten Anwendung, da es in den meisten Fällen vortheilhafter ist, den Nickelgehalt derselben auf trockenem Wege in einem Stein oder in einer Speise zu concentriren. Besonders gilt dies von den geschwefelten und arsenhaltigen Nickelerzen. Für den nassen Weg der Gewinnung des Nickels aus Erzen, welche dasselbe als Silicat führen (Garnierit), sind zwar in der letzten Zeit Vorschläge der verschiedensten Art gemacht worden, indess scheinen nur wenige derselben zur definitiven Anwendung gelangt zu sein. Zur Zeit erscheint es vortheilhafter, den Nickelgehalt dieser Erze, auch wenn er nicht hoch ist, auf trockenem Wege in einen Stein überzuführen.

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Nickels unmittelbar aus den Erzen;
2. die Gewinnung des Nickels aus Hütten-Erzeugnissen.

1. Die Gewinnung des Nickels unmittelbar aus den Erzen.

Sind die Erze arsen- oder schwefelhaltig, so bedürfen sie vor der Behandlung mit Lösungsmitteln einer Röstung. (Auch hat man wohl schwefelhaltige Erze durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium und Schwefel für den nassen Weg geeignet gemacht. Gap Mine, Pennsylvanien[1]).) Die als

[1]) B.- u. H. Ztg. 1877. S. 300.

Digitized by Google

Erze vorkommenden Silicate des Nickels (Garnierit etc.) lassen sich dagegen direct mit Lösungsmitteln behandeln. Als Lösungsmittel verwendet man grundsätzlich Salzsäure. Verdünnte Schwefelsäure ist zuweilen angewendet worden. Dieselbe veranlasst aber bei der später folgenden Behandlung der Lösung mit Calciumcarbonat und Kalkmilch die Bildung von Gypsniederschlägen.

Von Emmens[1]) ist für die geschwefelten Nickelerze von Canada Ferrisulfat als Lösungsmittel vorgeschlagen worden. (Gossan-Prozess.) Nach demselben wird das Nickel aus dem Pyrrhotit von Canada durch Ferrisulfat in Lösung gebracht, selbst aus dem ungerösteten Erze.

Die Lösung des Nickels aus dem gerösteten Erze soll aber bei Weitem schneller vor sich gehen. Emmens schlägt desshalb vor, die Erze in Oefen zu rösten oder verwittern zu lassen und dieselben dann in Holzbottichen mit Ferrisulfat zu behandeln. Aus der Lauge soll das Nickel als Hydroxydul ausgefällt werden. Eine Anwendung hat dieses Verfahren bis jetzt noch nicht gefunden.

Der Gossan-Prozess ist von der Canadian Copper Company versuchsweise angewendet worden, aber nicht zur definitiven Anwendung gelangt. Im günstigsten Falle liessen sich durch Ferrisulfat nur $^1/_3$ des Nickelgehaltes und $^2/_3$ des Kupfergehaltes der Erze in Lösung bringen[2]).

Macfarlane schlägt vor, das Nickel der geschwefelten Erze von Canada durch Röstung derselben mit Kochsalz in Chlormetall zu verwandeln und das letztere mit Wasser aus dem Röstgute auszulaugen. Das Eisen soll aus der Lauge durch Zusatz einer geringen Menge von kaustischem Natron und dann etwa vorhandenes Kupfer durch Schwefelnatrium ausgefällt werden. Schliesslich soll das Nickel als Hydroxydul durch kaustisches Natron ausgefällt werden. Auch über die Ausführung dieses Prozesses ist bis jetzt nichts bekannt geworden.

Ricketts (Amerikan. Patente v. 3. Oct. 1893 u. 6. Febr. 1894) bringt Nickel und Kupfer als Sulfate in Lösung und will aus derselben das Nickel durch Alkalien und Alkalisulfate als basisches Sulfat niederschlagen Dasselbe soll durch starkes Erhitzen in Nickeloxydul verwandelt werden. Das in Lösung verbliebene Kupfer soll elektrolytisch ausgefällt werden.

Richardson (Amerikan. Patent v. 10. April 1894) führt Nickel und Kupfer in Chloride über und trennt beide Salze durch fractionirte Destillation in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffsäure.

Die Behandlung der Lösung, wie sie gewöhnlich befolgt wird, ist die nachstehende:

Zuerst wird dieselbe mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali behandelt, um Kupfer, Wismuth, Blei, Arsen und die sonstigen durch die gedachten Mittel ausfällbaren Metalle niederzuschlagen.

Darauf wird die Lösung mit Chlorkalk behandelt, um das Eisen in

---

[1]) Mineral Industry 1892. S. 355.

[2]) The Mineral Industry 1894. S. 463.

Digitized by Google

Oxyd überzuführen. Alsdann wird das Eisen durch Calciumcarbonat ausgefällt. Gleichzeitig mit dem Eisen wird etwa noch vorhandene Arsensäure als Eisenarseniat ausgefällt.

Darauf folgt die Abscheidung von Kobalt durch Chlorkalk als Sesquioxyd.

Schliesslich wird das Nickel durch Kalkmilch oder Soda als Nickeloxydulhydrat ausgefällt. Das letztere wird durch Glühen in Oxydul übergeführt, fein gemahlen und dann zur Entfernung von überschüssigem Kalk und Gyps mit verdünnten Säuren behandelt.

Soll das Kupfer beim Nickel bleiben, also schliesslich eine Kupfer-Nickellegirung hergestellt werden, und sind abgesehen von Arsen sonstige durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung auszufällende Metalle in der Lösung nicht vorhanden, so behandelt man die letztere nach vorgängiger Oxydation des Eisens direct mit Calciumcarbonat, um Eisen und Arsen zu fällen.

Durch die Natur der Erze sind hier und da Modificationen der gedachten Behandlungsweise geboten. Auch sind in der neuesten Zeit die verschiedensten Vorschläge zur Behandlung der Silicate des Nickels, speciell des Garnierits, gemacht worden, von welchen die wenigsten zur practischen Ausführung gelangt sind. Dieselben sollen desshalb nur kurz erwähnt werden.

Arsenhaltige Nickelerze sind früher in Ungarn und Böhmen auf nassem Wege zu Gute gemacht worden. Gegenwärtig findet der nasse Weg auf derartige Erze keine Anwendung mehr.

In Ungarn[1]) wurden derartige Erze (Louyet's Verfahren) nach vorgängiger Röstung mit Salzsäure behandelt. Die Lösung wurde zuerst mit Wasser verdünnt, um das Wismuth als basisches Chlormetall auszufällen. Alsdann wurde zur Oxydation des Eisenoxyduls und der Arsenigen Säure Chlorkalk zugesetzt, worauf durch Zusatz von Kalkmilch das Eisen als Hydroxyd und das Arsen als Eisenarseniat niedergeschlagen wurde. Es folgte nun die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbaryum, alsdann die Ausfällung des Kobalts als Sesquioxyd durch Chlorkalk und schliesslich die Ausfällung des Nickels als Oxydulhydrat durch Kalkmilch.

Zu Joachimsthal[2]) in Böhmen wurden früher nickel- und kobalthaltige Silbererze mit 5 bis 10 % Nickel und Kobalt unter Zuleitung von Wasserdampf geröstet, wobei sich das Silber metallisch ausschied und Arseniate von Kobalt und Nickel entstanden. Das Röstgut wurde zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit heisser Salpetersäure behandelt. Durch die Schwefelsäure wurden die Arseniate von Nickel und Kobalt, durch die Salpetersäure das Silber und der Rest von Nickel und Kobalt

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1849. S. 800.

[2]) Kerl, Metallhüttenkunde S. 554.

Digitized by Google

in Lösung gebracht. Nachdem aus der salpetersauren Lösung das Silber durch Kochsalz als Chlorsilber ausgefällt war, wurde dieselbe mit der schwefelsauren Lösung vereinigt. Die Gesammtlösung wurde im Interesse der Fällung von Arsensäure als Eisenarseniat mit Eisenchloridlösung behandelt, worauf Eisen und Arsen durch gepulverten Kalkstein ausgefällt wurden. Darauf wurde das Kobalt durch Chlorkalk und das Nickel durch Kalkmilch ausgefällt.

Die für die Gewinnung des Nickels aus Silicaten desselben (Garnierit und Rewdanskit) vorgeschlagenen Verfahren sind die nachstehenden.

Hermann[1]) erhitzt Rewdanskit mit Schwefelsäure in Steingutgefässen bis zum beginnenden Verdampfen derselben, laugt die Masse aus, oxydirt das Eisen durch Zusatz von Kochsalz und Salpeter, fällt dasselbe darauf durch Kreide und schlägt dann das Nickel durch Schwefelnatrium als Schwefelmetall nieder. Das Schwefelnickel wird tot geröstet und dann das erhaltene Nickeloxydul reducirt.

Laroche[2]) behandelt Garnierit mit einer gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 56 bis 60° B., laugt die fest gewordene Masse mit heissem Wasser aus, setzt eine dem vorhandenen Nickelsulfat äquivalente Menge Ammoniumsulfat zu und scheidet aus der Lösung durch Abdampfen und darauf folgendes Abkühlenlassen Nickelammoniumsulfat in Krystallen aus. Die letzteren werden, in siedendem Wasser gelöst, mit Sodalösung behandelt, wodurch das Nickel als Carbonat ausgefällt wird. Anstatt mit Ammoniumsulfat kann man die Lösung auch mit einer dem vorhandenen Nickel äquivalenten Menge von Alkalioxalat behandeln, wodurch das Nickel als oxalsaures Nickeloxydul ausgefällt wird. Der Niederschlag wird bei Siedehitze mit Sodalösung behandelt, wodurch (bei 110°) das oxalsaure Nickeloxydul unter gleichzeitiger Regeneration des oxalsauren Alkalis in kohlensaures Nickeloxydul verwandelt wird, welches letztere man zu Metall reducirt. Das Natriumoxalat geht wieder in die Arbeit zurück.

Rousseau[3]) löst in Salzsäure, oxydirt das Eisen durch Chlorkalk und fällt dasselbe dann durch Calciumcarbonat. Darauf schlägt er das Nickel durch Magnesiamilch nieder. Die verbliebene Lösung von Chlormagnesium und Chlorcalcium dampft er ein und will aus dem erhaltenen festen Salz durch Erhitzen desselben in einem Strome von Wasserdampf Salzsäure und Magnesia regeneriren.

Kamienski[4]) schliesst mit verdünnter Salzsäure auf, oxydirt das Eisen durch einen Chlorstrom und fällt es darauf durch Magnesiumcarbonat, decantirt und fällt darauf aus der warmen Lösung den grössten Theil des

[1]) B.- u. H. Ztg. 1876. S. 308.
[2]) Wagner, Jahresber. 1879. S. 235.
[3]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 260.
[4]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 260.

Digitized by Google

Nickels durch Soda als Carbonat. Die Lösung wird darauf kalt mit Soda behandelt, wodurch die Magnesia und der Rest des Nickels ausgefällt werden. Die Natrium- und Magnesiumchlorür enthaltende Lösung wird abgedampft, wodurch das Chlornatrium ausfällt. Aus der Restlauge scheidet man durch Eindampfen Chlormagnesium aus, aus welchem Salz man durch Erhitzen auf 150° und Ueberleiten von Wasserdampf Salzsäure gewinnen soll.

Araud[1]) mengt das Erz mit Salzsäure zu einem Brei an und erhitzt den letzteren in feuerfesten Retorten bis zur Verflüchtigung der entstandenen Chlorüre. Die letzteren werden aufgefangen und in Wasser gelöst. Aus der Lösung wird zuerst das Eisen durch Calciumcarbonat und dann das Nickel durch Kalkmilch ausgefällt.

Sebillot[2]) hat 2 Verfahren vorgeschlagen.

Das eine besteht darin, das Erz mit Schwefelsäure und Ammoniumsulfat aufzuschliessen, Wasser zuzusetzen und aus der Lösung das Nickel als Sulfat auskrystallisiren zu lassen. Die Krystalle löst man auf und fällt aus der Lösung das Nickel auf bekannte Weise.

Das zweite Verfahren besteht darin, das Erz mit Schwefelsäure im Flammofen zu erhitzen, die erhaltene feste Masse mit Wasser auszulaugen, aus der Lauge das Eisen nach vorgängiger Oxydation desselben durch Chlorkalk mit Calciumcarbonat und dann die Magnesia mit Natriumphosphat auszufällen und schliesslich aus der Lauge Nickelvitriol auskrystallisiren zu lassen.

Dixon[3]) verschmilzt das Erz auf Speise und behandelt dieselbe in der weiter unten beschriebenen Weise.

Allen behandelt das gepulverte Erz unter Zusatz von etwas Natronsalpeter in der Kälte mit gepulverter Schwefelsäure, erhitzt darauf die Masse bis zur Rothglut, laugt dieselbe mit Wasser aus und fällt aus der Lauge zuerst Eisen- und Chromoxyd durch gebrannte Magnesia, dann das Nickel durch Schwefelwasserstoff als Schwefelnickel, welches letztere totgeröstet und dann reducirt wird.

Von Christofle[4]) sind mehrere Verfahren der Behandlung des Garnierits auf nassem Wege angegeben worden. Dieselben scheinen aber sämmtlich verlassen und zunächst durch das Verschmelzen der Erze auf Stein und die weiter unten dargelegte Behandlung desselben auf nassem Wege ersetzt worden zu sein.

Die Verfahren der directen Behandlung der Erze auf nassem Wege waren die nachstehenden.

---

[1]) l. c. S. 260.

[2]) l. c. S. 260.

[3]) l. c. 1879. S. 395.

[4]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 259; 1879. S. 138. Wagner, Jahresber. 1878. S. 233.

Digitized by Google

1. Auswaschen der zerkleinerten Erze mit verdünnter und darauf folgende Behandlung derselben mit concentrirter Salzsäure. Fällen des Eisens aus der durch die concentrirte Salzsäure erhaltenen Lösung durch Aetzkalk oder Kreide und dann des Nickels durch Kalkmilch.

2. Das Erzpulver wird mit concentrirter Oxalsäurelösung gekocht, welche das Nickel im Rückstande lässt. Der verbliebene Nickelrückstand wird reducirt. Zur Rückgewinnung der Oxalsäure wird die Lauge mit Kalkmilch behandelt, welche oxalsauren Kalk niederschlägt. Aus dem letzteren wird die Oxalsäure durch Schwefelsäure ausgeschieden.

3. Behandeln des Erzes mit erhitzter concentrirter Salzsäure; Zusatz von Chlorkalk zu der überschüssige Säure enthaltenden Lösung zur Oxydation des Eisens; Ausfällen des Nickels als Oxalat durch Oxalsäure; Waschen und Erhitzen des Niederschlages.

4. Behandeln des Erzes mit erhitzter concentrirter Salzsäure; Zusatz von Chlorkalk zu der sauren Lösung, Fällen des Eisens und der Thonerde durch Calciumcarbonat; Fällen des Nickels als Sesquioxyd durch Kalkwasser und Chlorkalk.

5. Behandeln des Erzes mit erhitzter concentrirter Salzsäure, Ausfällen von Eisen und Thonerde wie bei 4, Zusetzen von Chlormagnesium (falls dasselbe nicht schon in hinreichender Menge vorhanden ist); Ausfällen des Nickels nebst einer geringen Menge Magnesia durch Aetzkalk; Auswaschen und Trocknen des Niederschlags, Mengen desselben mit Kohle und Glühen des Gemenges bei sehr hoher Temperatur, wobei der Schwefel von der Magnesia aufgenommen wird.

Das Nickel wird hierbei in Körnerform erhalten und aus der geglühten Masse ausgewaschen.

Nach einem Verfahren von Herrenschmidt[1]), welches auf den Werken der Malétra Chem. Comp. zu Petit Quérilly bei Rouen in Frankreich in Anwendung stellen soll, werden neucaledonische Erze (mit 18 % Mangansuperoxyd, 3 % Kobaltoxydul, 1,25 % Nickeloxydul, 30 % Eisenoxyd, 5 % Thonerde, 2 % Kalkerde und Magnesia, 8 % Kieselsäure) mit concentrirter Eisenvitriollösung behandelt, wodurch Mangan, Kobalt und Nickel als Sulfate gelöst werden sollen, während das Eisen als Oxyd im Rückstande verbleibt.

Aus der vom Rückstande getrennten und geklärten Flüssigkeit fällt man durch Schwefelnatrium Kobalt, Nickel und eine kleine Menge Mangan als Sulfide. Durch Behandlung des Niederschlages mit Eisenchloridlösung soll das Mangan aus demselben entfernt werden. Die hierdurch erhaltene Manganlösung soll durch Behandlung mit Kalkmilch im Ueberschuss und Einblasen von Luft in Calciummanganit verwandelt werden. Das Calciummanganit benutzt man zur Herstellung von Chlor für die Chlorkalkfabrikation (Weldon-Verfahren).

---

[1]) Pelleton, Le Génie civil 1891. Vol. XVIII. p. 373. Engin. and Min. Journ. 1891, Vol. 52 No. 14.

Digitized by Google

Der vom Mangan befreite Niederschlag, welcher jetzt nur noch die Sulfide von Nickel und Kobalt enthält, soll durch eine sulfatisirende Röstung im Flammofen in ein Gemenge von Kobalt- und Nickelsulfat übergeführt werden. Die Sulfate werden in heissem Wasser gelöst und dann durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung in Chlorverbindungen verwandelt. Die Lösung derselben wird zur Scheidung von Kobalt und Nickel in zwei Theile getheilt. Aus dem ersten Theil schlägt man Nickel und Kobalt durch Kalkmilch als Oxydulhydrate nieder, trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit, bringt ihn nach vorgängigem Auswaschen in Wasser und verwandelt durch Einleiten von Chlor und Einblasen von Luft in die Flüssigkeit Kobalt und Nickel in Sesquioxyde. Zu dem Sesquioxyd-Niederschlag setzt man nun den zweiten Theil der Chlorürlösung in einzelnen Portionen und leitet eine Zeit lang Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Hierbei bleibt das Kobaltsesquioxyd ungelöst, während das Nickeloxyd als Chlorür in Lösung geht und aus der letzteren eine äquivalente Menge Kobalt als Sesquioxyd ausfällt. Nachdem auf diese Weise das gesammte Kobalt aus der Lösung ausgefällt bzw. das Nickel aus dem Niederschlage gelöst ist, trennt man die nur noch Nickel enthaltende Flüssigkeit von dem Niederschlage und schlägt aus derselben das Nickel in bekannter Weise durch Kalkmilch nieder.

Ueber die wirthschaftlichen Ergebnisse dieses Verfahrens, welches ziemlich verwickelt erscheint und wohl nur auf Leblanc-Sodafabriken, auf welchen gleichzeitig Chlorkalk hergestellt wird, mit Vortheil anwendbar sein dürfte, ist nichts bekannt geworden.

Nach dem im deutschen Reiche patentirten Verfahren (D. R. P. No. 68559) fällt Herrenschmidt aus der Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel enthaltenden Sulfat- oder Chloridlösung das Eisen durch Kupfercarbonat und nach der Trennung der Flüssigkeit von dem Niederschlage das Kupfer durch Nickeloxydulhydrat oder Nickelcarbonat. Aus der wiederum vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit werden Kobalt und Nickel in der angegebenen Weise gewonnen.

2. Die Gewinnung des Nickels aus Hütten-Erzeugnissen.

Die hier in Betracht kommenden Hütten-Erzeugnisse sind in erster Linie Steine und Speisen, in zweiter Linie Schlacken.

Die Gewinnung des Nickels aus Steinen.

Die Steine lassen sich sowohl ungeröstet als auch nach vorgängiger Totröstung mit Säuren behandeln.

Bei der Behandlung der ungerösteten Steine mit Säuren bleibt das Schwefelkupfer im Rückstande, während Eisen, Nickel und Kobalt grösstentheils gelöst werden. Es ist indessen nicht möglich, das gesammte Kobalt und Nickel aus dem Rückstande zu entfernen, so dass der letztere

Digitized by Google

noch einer besonderen Behandlung zur Gewinnung des Nickels und Kobalts bedarf.

Die Behandlung der ungerösteten Steine mit Säuren ist daher nicht zu empfehlen; dieselbe ist auch nur ausnahmsweise angewendet worden.

Die Regel ist die Totröstung der Steine vor der Behandlung derselben mit Säuren.

Da sich geglühtes Eisenoxyd in verdünnten Säuren nur sehr wenig löst, so muss, um das Eisen nach Möglichkeit im Rückstande zu behalten, am Schlusse der Röstung eine möglichst hohe Temperatur angewendet werden.

Als Lösungsmittel wendet man Salzsäure oder Schwefelsäure an, am besten Salzsäure. Eisenoxyd löst sich, sobald das Röstgut hinreichend stark geglüht worden ist, so gut wie gar nicht in diesen Säuren. Ein Arsengehalt bleibt in der Gestalt von arsensaurem Eisenoxyd oder Kupferoxyd zurück.

Der gewöhnliche Gang der Behandlung der Lösung, welcher indess häufig Abweichungen erleidet, ist der nachstehende. Dieselbe wird zuerst mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali behandelt, um Kupfer, Blei etc. auszufällen. Darauf wird das Eisen durch Chlor oder Chlorkalk oxydirt und durch Calciumcarbonat ausgefällt. Die Fällung muss in der Kälte geschehen, weil bei einer 40° übersteigenden Temperatur auch gewisse Mengen von Kobalt niedergeschlagen werden. Ist das Kupfer nicht durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden, so wird auch ein Theil dieses Metalles als Carbonat gefällt. Ist noch Arsensäure vorhanden, so schlägt sich dieselbe mit dem Eisen nieder.

Das Kobalt wird darauf aus der Lösung durch Chlorkalk als Sesquioxyd abgeschieden. Ueberschüssiger Chlorkalk fällt auch das Nickel aus. Salpetrigsaures Kali[1]), welches das Kobalt aus einer mit Kalilauge neutralisirten und mit Essigsäure angesäuerten Lösung als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ausfällt, während Nickel in der Lösung bleibt, lässt sich bei Gegenwart von Kalk (und anderen alkalischen Erden) nicht zur Abscheidung des Kobalts anwenden, weil sonst mit dem Kobalt auch das Nickel als Calciumnickelnitrit $(K_2 Ca) Ni (NO_2)_6$ niedergeschlagen wird.

Sind grössere Mengen von Kobalt in der Lösung vorhanden und kommt es nicht auf grosse Reinheit der Metalle an, so lässt sich auch Ammoniumsulfat zur Trennung von Kobalt und Nickel anwenden. Das Ammoniumsulfat bildet nämlich mit Nickelsulfat ein schwer lösliches Doppelsalz, mit Kobaltsulfat dagegen ein leicht lösliches Doppelsalz. Beim Abdampfen der Lösung bis zu einem gewissen Grade scheidet sich das Nickelammoniumsulfat aus, während Kobaltammoniumsulfat in Lösung bleibt. Das Nickelammoniumsulfat wird durch Erhitzen in Nickeloxydul übergeführt, mit Soda und Salpeter geglüht und ausgewaschen. Beim

---

[1]) Poggend. Ann. 74. 115; 110, 411. Annal. d. Chem. u. Pharm. 96; 218.

Digitized by Google

Erhitzen des Nickelammoniumsulfats soll man auch das Ammoniumsulfat wieder gewinnen können. Aus der beim Abdampfen verbliebenen Lösung des Kobaltammoniumsulfats wird das Kobalt durch Schwefelammonium niedergeschlagen. Das Schwefelkobalt wird geröstet, mit Salpeter und Soda geglüht und als Kobaltoxyd in den Handel gebracht.

Aus der Lösung, aus welcher das Kobalt durch Chlorkalk als Sesquioxyd ausgefällt worden ist, schlägt man das Nickel durch Kalkmilch oder Soda als Hydroxydul bzw. als Carbonat nieder. Der Niederschlag wird durch Filtration auf leinenen Spitzbeuteln von der Flüssigkeit getrennt und, falls Gyps in demselben vorhanden ist, mit Soda geglüht, wodurch sich Calciumcarbonat und Natriumsulfat bilden. Aus der geglühten Masse wird das Natriumsulfat durch Wasser, das Calciumcarbonat durch verdünnte Salzsäure ausgezogen. Die Umsetzung zwischen Calciumsulfat und Soda lässt sich auch dadurch bewirken, dass man den Niederschlag mit Sodalösung kocht, wobei Soda im Ueberschusse vorhanden sein muss, und dann das entstandene Calciumcarbonat durch salzsäurehaltiges Wasser auszieht. War Salzsäure als Lösungsmittel für das Nickel angewendet worden, so wird der in dem geglühten Nickeloxydul vorhandene Kalk durch verdünnte Salzsäure ausgezogen.

Das so erhaltene Nickeloxydul wird in bekannter Weise zu Nickel reducirt.

Eine unmittelbare Behandlung von Steinen mit Säure fand früher auf der Scopellohütte in Piemont statt[1]). Der Nickelstein mit 24 % Ni, 6 % Co, 12 % Cu, 23 % Fe und 35 % S wurde in Steingutgefässen, welche in theilweise mit Wasser gefüllten Holztonnen standen, mit Salzsäure, welche 33 % Chlorwasserstoff enthielt, behandelt. Der durch ein im Deckel des Gefässes angebrachtes Rohr entweichende Schwefelwasserstoff wurde angezündet.

Nach dreimaliger Behandlung des Steins mit Säure wurde die Lösung vom Rückstande abgehebert. Der Rückstand enthielt das Schwefelkupfer des Steins, aber auch noch erhebliche Mengen von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Er wurde beim Verschmelzen von Steinen oder Erzen in Schachtöfen zugesetzt. Die Lösung, welche die Chlorverbindungen von Eisen, Nickel und Kobalt enthielt, wurde nach vorgängiger Klärung in einer gusseisernen Pfanne mit Oberfeuerung zur Trockne eingedampft. Die eingedampfte Masse, ein staubförmiges Gemenge von Eisen-, Nickel- und Kobaltchlorür, wurde unter stetigem Umrühren in einem Flammofen 3 bis 4 Stunden lang erhitzt, wobei das Eisen theils als Chlorid verflüchtigt wurde, theils als Oxyd zurückblieb. Die so behandelte Masse wurde mit Wasser in einen Bottich gebracht, in welchem die höhere Oxydation des Eisens durch Chlorkalk und dann die Fällung desselben durch zerkleinerten Marmor bewirkt wurde. Aus der geklärten Lösung wurde das

[1]) B.- u. H. Ztg. 1878. S. 229.

Digitized by Google

Kobalt durch Chlorkalk, das Nickel durch Kalkmilch gefällt. Die so erhaltenen Niederschläge von Kobaltsesquioxyd und Nickelhydroxydul wurden in wollenen Säcken so lange ausgewaschen, bis oxalsaures Ammoniak in der ablaufenden Flüssigkeit keine Trübung mehr bewirkte. Darauf wurden sie in Flammöfen 12 Stunden lang erhitzt und dann mit angesäuertem Wasser gewaschen.

Die Behandlung gerösteter Steine mit Säuren wurde ausgeführt bzw. wird noch ausgeführt auf der Isabellenhütte bei Dillenburg, auf Victoriahütte in Schlesien, zu Schneeberg in Sachsen, auf den Werken von Christofle in St. Denis.

Auf Isabellenhütte bei Dillenburg wurde von 1848 bis 1857 Nickel auf nassem Wege dargestellt; von 1857 bis 1860 wurden unter Zuhilfenahme dieses Weges Nickel und Kupfernickel hergestellt. Beide Verfahren sind nachstehend kurz dargelegt[1]).

a) Nach dem älteren Verfahren wurde der concentrirte Stein glühend in Wasser geleitet, hierdurch spröde gemacht, pulverisirt und gesiebt. Das Pulver wurde in Mengen von 150 kg zur Entfernung des Schwefels und zur Ueberführung des Eisens in Eisenoxyd einer Röstung in Flammöfen unterworfen.

Das Röstgut wurde in Fässern mit Schwefelsäure von 60° B. zu einem dicken Brei angerührt und dann 2 Stunden lang im Flammofen abgetrocknet, wobei sich etwa vorhandener Eisenvitriol in Ferrisulfat umänderte und die überschüssige freie Säure entfernt wurde. Die abgetrocknete Masse wurde zur Lösung der Vitriole mit Wasser behandelt. Die Lösung enthielt Eisen, Kupfer und Nickel. Man schritt zuerst zur Ausfällung von Eisen und Kupfer durch Calciumcarbonat. Sie wurde zu diesem Zwecke in einem kupfernen Kessel zum Kochen gebracht, worauf man fein pulverisirtes Calciumcarbonat in dieselbe löffelweise eintrug. Durch das Calciumcarbonat wurden Eisen und Kupfer als basische Carbonate gefällt, wobei auch gleichzeitig Gyps niedergeschlagen wurde. Da das Eisen vor dem Kupfer ausgefällt wird, so setzte man zuerst nur so lange Calciumcarbonat zu, bis kein Eisen mehr in der Lösung war, und trennte dann den erhaltenen eisen- und kupferhaltigen Niederschlag von der Lösung. Da sich mit dem Kupfer auch immer eine gewisse Menge Nickel niederschlägt, so wurde hierdurch vermieden, dass dieser erste Niederschlag nickelhaltig ausfiel. Derselbe bestand aus basischen Carbonaten des Eisens und Kupfers sowie aus Gyps und wurde auf Kupferstein bzw. Kupfer verarbeitet. Die von dem gedachten Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde mit einer neuen Menge von Calciumcarbonat gekocht, wodurch das noch vorhandene Kupfer gleichzeitig mit einer geringen Menge Nickel niedergeschlagen wurde. Dieser Niederschlag wurde beim Concentriren des Nickelsteins zugesetzt. Aus der von dem Niederschlage getrennten Lösung

[1]) Schnabel, Preuss. Zeitschr. 1865 S. 109.

Digitized by Google

wurde das Nickel durch Kalkmilch als Hydroxydul ausgefällt. Zur Entfernung des Gypses aus dem Niederschlag wurde derselbe getrocknet und dann in feuerfesten Tiegeln mit Soda geglüht, wodurch Calciumcarbonat und Natriumsulfat gebildet wurden. Aus der geglühten Masse wurde das Natriumsulfat durch Wasser, das Calciumcarbonat durch Salzsäure entfernt. Das Nickeloxydul wurde in bekannter Weise zu Nickelwürfeln von der Zusammensetzung:

Ni	98,29
Cu	0,24
Fe	0,81

reducirt.

Nach dem neueren Verfahren wurde aus einem Rohstein von der durchschnittlichen Zusammensetzung:

Ni	13
Cu	19
Fe	35
S	33

ein concentrirter Stein von der durchschnittlichen Zusammensetzung:

Ni	24
Cu	39
Fe	12
S	25

und aus diesem durch Verblasen im Heerde ein Stein von der Zusammensetzung:

Ni	35
Cu	43
Fe	2
S	20

hergestellt. Derselbe wurde tot geröstet, dann mit Salzsäure und schliesslich mit Schwefelsäure behandelt.

Durch die Salzsäure wurde der grössere Theil des Kupfers und Nickels, nicht aber das als Oxyd vorhandene Eisen in Lösung gebracht und zwar auf 7 Theile Kupfer 1 Theil Nickel. Aus der Lösung wurden Kupfer und Nickel durch Kalkmilch gefällt. Der Niederschlag wurde gepresst, getrocknet und nach der Entfernung des Gypses zu Kupfernickel reducirt.

Der nach der Behandlung mit Salzsäure verbliebene Rückstand (gegen 40% vom Gewichte des tot gerösteten Steins) wurde zwei Mal in in der oben angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, wodurch der grösste Theil des noch vorhandenen Kupfers und Nickels sowie ein Theil Eisen in Lösung übergingen. Der hierbei verbliebene Rückstand ging zur Röstung zurück. Aus der Lösung wurde nun bei 55° durch Calciumcarbonat das Eisen und dann bei 70° durch das nämliche Fällungsmittel das Kupfer als basisches Carbonat ausgefällt. Mit dem Kupfer wurde auch eine

Digitized by Google

gewisse Menge Nickel niedergeschlagen und zwar um so mehr, je grösser der Kupfergehalt der Lösung war. Um möglichst wenig Nickel mit dem Kupfer niederzuschlagen, suchte man daher bei der Behandlung des Steins mit Salzsäure soviel Kupfer als möglich in Lösung zu bringen.

Der aus basischen Carbonaten von Kupfer, Nickel und Eisen bestehende Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst. Aus der Lösung wurden Kupfer und Nickel durch Kalkmilch gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde nach vorgängiger Reinigung zu Kupfernickel reducirt.

Aus der Lösung hingegen, welche neben Nickelsulfat nur eine geringe Menge von Kupfersulfat enthielt, wurde das Nickel durch Kalkmilch als Hydroxydul gefällt, abfiltrirt, verdichtet und dann getrocknet.

Die Entfernung des Gypses aus den Oxyden, von welchen das kupferhaltige Oxyd 8%, das reine Nickeloxydul dagegen 15% Calciumsulfat enthielt, geschah durch Auswaschen der stark geglühten Oxyde mit verdünnter Salzsäure. Die letztere nahm den Gyps auf, während sie, sobald beim Glühen die richtige Temperatur angewendet worden war, das Nickeloxydul gar nicht, das Kupferoxyd dagegen sehr schwach angriff.

Aus der zum Auswaschen verwendeten Salzsäure wurden die geringen Mengen aufgelöster Metalle durch Kalkmilch ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde zum Neutralisiren saurer Lösungen, welche mit Calciumcarbonat behandelt werden sollten, verwendet.

Die Oxyde wurden in der oben angegebenen Weise zu Metallen reducirt. Die Reduction des Nickeloxyduls erforderte drei Stunden Zeit und starke Weissglut, während die des nickeloxydulhaltigen Kupferoxyds bei geringerer Hitze in $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet war.

Das Nickelmetall kam in der Gestalt von Würfeln in den Handel; die Kupfernickelwürfel wurden im Gaarheerde eingeschmelzen, worauf die Masse in Scheiben gerissen und in dieser Gestalt an die Argentanfabrikanten verkauft wurde. Später erfolgte die Reduction des Kupferoxyd-Nickeloxyduls in einem Gaarheerd mit 2 Formen, wodurch man eine Kupfernickel-Legirung mit 73% Nickelgehalt erhielt.

Das auf die beschriebene Art hergestellte Nickelmetall hatte die nachstehende Zusammensetzung:

	I	II
Ni	96,29	96,17
Cu	0,41	2,17
Fe	0,98	0,45

Das aus den kupferhaltigen Rückständen (von der Auflösung der Niederschläge in Salzsäure) hergestellte Gaarkupfer hatte die nachstehende Zusammensetzung:

	Ni	Fe	Cu
Mittlere Scheibe des Heerdes	0,99	0,99	98,82
Untere Scheibe des Heerdes	0,44	0,50	99,06

Genth machte die Beobachtung, dass die kleinen schwarzen Krystalle,

Digitized by Google

welche sich beim Gaarmachen auf den oberen Scheiben des Heerdes bilden, Nickeloxydul sind.

Auf der Victoria-Hütte in Schlesien[1]) zog man aus dem tot gerösteten concentrirten Nickelstein einen Theil des Kupferoxyds mit warmer verdünnter Schwefelsäure aus und reducirte den ausgewaschenen, getrockneten, feingemahlenen und gerösteten Rückstand zu einer Kupfernickellegirung mit 80% Nickelgehalt. Aus der Lösung wurde in dieselbe übergegangenes Nickel durch Kupferoxyd niedergeschlagen, worauf dieselbe auf Kupfervitriol verarbeitet wurde.

In Schneeberg in Sachsen wurde anstatt Schwefelsäure zum Ausziehen des Kupferoxyds und der Sulfate aus dem tot gerösteten Stein Salzsäure angewendet. Die Verarbeitung des Rückstandes geschah in der nämlichen Weise wie auf Victoria-Hütte.

Auf den Werken von Christofle in St. Denis[2]) wurde der durch Verschmelzen von Garnierit mit Gyps hergestellte Stein gemahlen, wiederholt in 10 m langen Fortschaufelungsöfen geröstet und dann in Thongefässen von je 100 l Inhalt, welche in einem Wasserbade standen, mit Salzsäure behandelt. Zur Beförderung der Einwirkung der letzteren auf den Stein wurde das Wasserbad durch Dampf geheizt. Die Lösung wurde in Holzgefässe übergeführt. In denselben wurde das Eisen nach vorgängiger höherer Oxydation desselben durch Calciumcarbonat niedergeschlagen. Zur Beförderung der Ausfällung wurde in die Masse Luft eingeleitet, welche gleichzeitig ein Umrühren derselben bewirkte. Die Masse wurde in grosse Holzgefässe geleitet, in welchen sich der Niederschlag absetzte. Die klare Flüssigkeit wurde in Holzgefässe abgezogen, in welchen das Nickel durch Kalkmilch ausgefällt wurde. Das Nickelhydroxydul wurde getrocknet, ausgewaschen, nochmals getrocknet und dann zu Metall reducirt.

Die Gewinnung des Nickels aus Speisen.

Die Speisen werden tot geröstet und dann in der nämlichen Weise behandelt wie die tot gerösteten Steine. Bei der Totröstung sucht man die Entfernung des Arsens durch Einmengen von kohlehaltigen Körpern in die Röstmasse zu befördern.

Auf der Georgshütte bei Dobschau in Ungarn[3]) wurde Speise von der Zusammensetzung:

Ni	37 %
Co	13 -
Cu	2 -
Fe	9 -
As	38 -
S	1 -

[1]) B.- u. H. Ztg. 1877 S. 300. 1878 S. 245.
[2]) Knab, Métallurgie p. 560.
[3]) B.- u. H. Ztg. 1878 S. 229.

gepocht und dann in Mengen von 300 kg in Flammöfen bei Holzfeuerung tot geröstet. Die Röstzeit betrug 12 bis 14 Stunden. Am Ende derselben wurden 30 bis 40 kg Sägespähne oder Kohlenstaub in das Röstgut gemengt, um die gebildete Arsensäure zu Arseniger Säure und zu Arsen zu reduciren. Das Arsen verbrannte wieder zu Arseniger Säure. Das Röstgut wurde mit Schwefelsäure behandelt. Aus der erhaltenen Lösung wurden Eisen und ein Theil Kupfer durch Kochen mit Calciumcarbonat gefällt. Dann wurde Kobalt durch Chlorkalk als Sesquioxyd und das Nickel durch Kalkmilch als Hydroxydul gefällt. Die Oxyde wurden getrocknet, mit saurem Wasser gewaschen, gemahlen und dann an die sächsichen Hüttenwerke verkauft.

Zu Saint-Benoit bei Lüttich[1]) wurde Speise mit 45% Nickel bei 80° mit concentrirter Salzsäure behandelt. Aus der Lösung wurde das Eisen (nach vorgängiger Oxydation durch Chlorkalk) durch Calciumcarbonat, dann das Kupfer durch Schwefelcalcium niedergeschlagen. Dann wurde Kobalt durch Chlorkalk und schliesslich Nickel durch Kalkmilch ausgefällt.

Dixon[2]), dessen Verfahren wohl nicht zur definitiven Anwendung gelangt ist, verschmilzt Garnierit mit arsenhaltigen Zuschlägen auf Speise, röstet dieselbe tot und behandelt sie dann mit Salzsäure. In die erhaltene Lösung leitet er zur höheren Oxydation des Eisens Chlorgas, fällt das Eisen durch vorsichtigen Zusatz von Nickeloxydul, darauf unter Einleitung von Chlor in die Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Nickeloxydul das Kobalt als Sesquioxyd. Die das Nickel als Chlorverbindung enthaltende Flüssigkeit wird eingedampft. Die hierbei erhaltene feste Masse soll durch Glühen im Dampfstrome in Nickeloxydul oder im Wasserstoffstrome in metallisches Nickel verwandelt werden. Mit dem Kobaltsesquioxyd etwa niedergeschlagenes Nickel soll durch Behandeln des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure aus demselben ausgezogen werden.

Auf den Werken bei Birmingham[3]) in England wird die tot geröstete Speise mit Salzsäure behandelt. Das Eisen wird nach vorgängiger Oxydation mit dem Arsen durch Neutralisiren und Kochen der Flüssigkeit niedergeschlagen. Die Art und Weise der Oxydation und Neutralisation ist in der Quelle nicht angegeben. Das Kupfer wird darauf durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Alsdann wird Kobalt durch Chlorkalk als Sesquioxyd und schliesslich das Nickel durch Kalkmilch als Hydroxydul niedergeschlagen.

---

1) B.- u. H. Ztg. 1878 S. 229.
2) B.- u. H. Ztg. 1879. S. 395.
3) Phillips, Elements of Metallurgy. p. 415.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Nickels aus Schlacken.

Die nickelhaltigen Schlacken schlägt man bei der Gewinnung des Nickels auf trockenem Wege beim Verschmelzen der Erze und Steine zu.

Fallen dieselben als Nebenerzeugnisse bei der Gewinnung des Kupfers, so lassen sich dieselben sowohl direct auf nassem Wege behandeln, als auch auf eine Kupfernickellegirung verschmelzen, welche der Verarbeitung auf nassem Wege unterworfen werden kann. Die Behandlung der Schlacken auf nassem Wege kann in ähnlicher Weise geschehen, wie es oben von den Nickel-Magnesia-Silicaten dargelegt ist.

In Mansfeld[1]) wurde nickelhaltige Schlacke vom Gaarmachen des Kupfers in Schachtöfen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Das letztere wurde verblasen, granulirt und dann bei Luftzutritt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Lösung wurde einer fractionirten Krystallisation unterworfen. Hierbei schied sich aus derselben zuerst Kupfervitriol und dann nach weiterem Eindampfen derselben bis zu einem gewissen Grade gemischter Kupfer- und Eisenvitriol und schliesslich nach noch weiterem Eindampfen gemischter Kupfer- und Nickelvitriol aus. (Nach v. Hauer krystallisirt bei einem Ueberschusse von Kupfervitriol in der Lösung zuerst reiner Kupfervitriol und dann ein Kupfer-Nickel-Kobalt-Vitriol von der Formel: $Cu\,SO_4 + (Co\,Ni)\,SO_4 + 21\,H_2O$ aus. Bei einem Ueberschusse von Nickel- oder Kobaltvitriol oder von beiden krystallisirt sofort die gedachte Verbindung aus, während die überschiessenden Mengen von Nickel- und Kobaltsulfat in der Mutterlauge bleiben.)

Der Kupfer-Nickel-Vitriol wurde, wenn er eisenfrei war, in einem Röstofen zur Austreibung der Schwefelsäure erhitzt. Der aus Oxyden bestehende Rückstand wurde nach vorgängigem Auslaugen mit Wasser und Trocknen in einem Sefström'schen Ofen zu einer Kupfernickel-Legirung mit 40 bis 68% Cu, 30 bis 59% Ni, 1,1 bis 1,8% Co, 0,5 bis 1,3% Fe und 0,07 bis 0,34% S reducirt. Dieselbe wurde in einem zweiförmigen, mit Graphit ausgestrichenen Gaarheerde eingeschmolzen und in Scheiben gerissen.

Herter[2]) schlug vor, den eisenhaltigen Kupfer-Nickel-Vitriol im Flammofen zu erhitzen und das so erhaltene Oxydgemenge mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, welche Nickel und Kupfer auflösen, das Eisen aber im Rückstande lassen sollte. Aus der Lösung sollten durch Soda Kupfer und Nickel ausgefällt, die niedergeschlagenen basischen Carbonate erhitzt und die erhaltenen Oxyde reducirt werden.

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1859 S. 371; 1860 S. 501; 1861 S. 67; 1862 S. 160; 1846 S. 58; 1865 S. 146, 386.

[2]) Berggeist 1865 No. 20.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Nickels unter Zuhülfenahme des elektrometallurgischen Weges.

Ueber die Gewinnung des Nickels unter Zuhülfenahme des elektrometallurgischen Weges sind nur spärliche Nachrichten in die Oeffentlichkeit gedrungen.

Eine Gewinnung des Nickels aus Erzen auf diesem Wege scheint bisher nur versuchsweise angewendet worden zu sein, dagegen scheint die Gewinnung desselben aus Hütten-Erzeugnissen, besonders aus Legirungen des Kupfers mit Nickel zur Anwendung gelangt zu sein.

Will man Erze verarbeiten, so muss bei der schlechten Leitungsfähigkeit derselben für den elektrischen Strom die Lösung des Nickels ausserhalb des Stromkreises erfolgen.

Um das Nickel aus seinen Lösungen niederzuschlagen, sind hohe Spannungen erforderlich, bei welchen auch die meisten anderen Metalle niedergeschlagen werden. Dabei ist es sehr schwierig, das Nickel in dickeren Platten zu erhalten. Während das in dünnen Schichten niedergeschlagene Nickel tadellos ist, erhält man, sobald dasselbe zu dickeren Schichten anwächst, ein sprödes zerbröckelndes Metall. Die Stromdichten zur Erzielung dichter Niederschläge von Nickel werden in den Anweisungen für Analyse und Galvanoplastik je nach der Natur des Bades zwischen 40 und 90 Ampère per Quadratmeter bei Spannungen von 3 bis 6 Volt angegeben. Nach Borchers[1]) waren bei Verwendung kresolsulfonsaurer Salze (und unlöslichen Anoden) 60 Ampère per Quadratmeter und 2 bis $2^1/_2$ Volt nöthig. Das aus den Lösungen dieser Salze niedergeschlagene Metall wurde bei 0,3 bis 0,4 mm Dicke spröde und unansehnlich.

Nach Brand[2]) war zur Fällung des Nickels aus einer gesättigten ammoniakalischen Nickelsulfatlösung bei Anwendung von Kohlenanoden eine Spannung von 2,4 Volt bei 30 Amp./qm Stromdichte erforderlich. Die nämliche Spannung war nöthig, wenn die Kohlenanoden durch Eisenanoden ersetzt wurden. Ein Strom von 1 Ampère scheidet in der Stunde 1,093 g Nickel ab. Zur Abscheidung von 1 kg Nickel in der Stunde sind daher 914,9 Ampère erforderlich. Die hierzu erforderliche Kraft beträgt demnach

$$24 . 914{,}9 \text{ Watt} = \frac{2195{,}8}{75 . 9{,}81} = \frac{2195{,}8}{735} = 2{,}99 \text{ HP}$$

oder bei Annahme eines Kraftverlustes von 12% durch Umsetzen der mechanischen Arbeit in Elektricität und von 25% Stromverlust (durch Umsetzung in Wärme, Nebenschlüsse u. s. f.)

$$= \frac{2{,}99}{0{,}88 \times 0{,}75} = 4{,}48 \text{ HP}.$$

---

[1]) Elektrometallurgie S. 103.

[2]) Dammer, Chem. Technologie. Bd. 2. S. 27.

Digitized by Google

Bei Annahme eines Verbrauchs von 2 kg Kohlen auf die Pferdestärke und Stunde würden zur Ausfällung von 1 kg Nickel aus der gedachten Flüssigkeit 9 kg Kohlen erforderlich sein.

Wie auf Seite 220 dargelegt ist, stellt sich der Kraftverlust bei Anwendung der neuesten Maschinen erheblich niedriger. Den Kohlenverbrauch pro Stundenpferdekraft kann man bei den neueren Dampfmaschinen zu 1 bis 1,5 kg annehmen.

Ein Raffiniren des Nickels mit Hülfe des Stroms, wie es beim Rohkupfer mit grossem Erfolge geschieht, ist nicht gut ausführbar, weil bei den gedachten zur Abscheidung des Nickels erforderlichen Stromdichten auch die das Nickel verunreinigenden Metalle mit demselben niedergeschlagen werden.

Wenn das Nickel aus den Legirungen desselben mit Kupfer gewonnen werden soll, scheidet man das Kupfer, welches bei niedrigeren Stromdichten als das Nickel niedergeschlagen wird, bei sauer gehaltenem Elektrolyten an der Kathode metallisch ab, während das Nickel in den Elektrolyten geht. Nach der Reinigung des letzteren von anderen in demselben enthaltenen Metallen, besonders von Eisen (welche mit Hülfe verschiedener Reagentien vorgenommen werden kann), schlägt man das Nickel bei Anwendung unlöslicher Anoden aus dem Elektrolyten nieder.

Die Lösungen, aus welchen das Nickel niedergeschlagen wird, müssen alkalisch sein. Dr. Böttger hat als Elektrolyt das Doppelsalz Nickeloxydul-Ammonsulfat empfohlen und durch eine Reihe von Versuchen[1]) die Bedingungen ermittelt, unter welchen sich das Nickel als glänzendes und weisses Metall abscheiden lässt. Bei Anwendung dieses Elektrolyten lassen sich Metalle mit einer gut an denselben anhaftenden Schicht von Nickel überziehen; es gelingt aber nicht, das Nickel in dickeren Schichten niederzuschlagen.

Die Gewinnung des Nickels aus Erzen ist auf Editha-Blaufarbenwerk in Schlesien versucht worden. Das Nickel wurde daselbst aus der ammoniakalischen mit etwas Aetznatron versetzten Lösung durch den Strom ausgeschieden.

Die Gewinnung von Nickel aus Hütten-Erzeugnissen wurde 1877 von André (D. R. P. 6048 v. 1. Novbr. 1877) vorgeschlagen. Die nickelhaltigen Körper, Steine, Speisen, Legirungen, sollen zu Anodenplatten gegossen und die letzteren in verdünnte Schwefelsäure eingehängt werden. Als Kathoden sollen Kupfer- oder Kohlenplatten dienen. Die Stromdichte soll so gewählt werden, dass sich nur das in den gedachten Körpern enthaltene Kupfer an den Kathoden ausscheidet, während das Nickel in Lösung geht und im Elektrolyten bleibt. Um aus dem Elektrolyten die letzten Antheile von Kupfer zu entfernen, soll nach der Zersetzung der ursprünglichen Anode eine Kohlenanode angewendet werden. Es scheiden

[1]) Journ. f. pract. Chemie. Bd. XXX S. 267.

Digitized by Google

sich dann die letzten Spuren von Kupfer aus der sauer gehaltenen Flüssigkeit aus, so dass dieselbe ausser etwas Eisensulfat nur Nickelsulfat enthält.

Die Lösung soll zur Entfernung des Eisens ammoniakalisch gemacht und unter Einleiten von Luft in dieselbe in Bleipfannen eingedampft werden, wobei sich das Eisen als Hydroxyd abscheiden soll. Die von dem Eisenniederschlag abfiltrirte, lediglich aus Nickelsulfat bestehende Flüssigkeit lässt sich auf krystallisirten Nickelvitriol oder auf Nickeloxydul oder auf metallisches Nickel verarbeiten. Die Verarbeitung derselben auf metallisches Nickel lässt sich sowohl durch Ausfällen des Nickels als Hydroxydul oder Carbonat und Reduction der Niederschläge zu Metall (wie es bei der Darlegung des nassen Weges beschrieben ist), als auch durch den elektrischen Strom bewirken. Im letzteren Falle wird die Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht. Als Kothoden sollen Kohlenplatten oder Nickelplatten oder mit Graphit überzogene Kupferplatten verwendet werden. Als Anoden sollen zur Vermeidung der Polarisation Platten von Eisen oder Zink dienen.

Hierzu ist zu bemerken, dass Eisen- oder Zinkplatten als Anoden nicht geeignet sind. Die Eisenplatten überziehen sich sehr schnell mit Eisenoxyd und können in diesem Zustande nicht depolarisirend wirken. Die Zinkplatten wirken zwar depolarisirend, indem sie sich auflösen, indess wird das in Lösung gegangene Zink gleichzeitig mit dem Nickel an der Kathode niedergeschlagen.

Als Anodenmaterial wird man unter diesen Umständen doch wohl Kohle nehmen müssen. Borchers empfiehlt in diesem Falle als Depolarisationsmittel die bereits bei der Elektrolyse der Zinklösungen erwähnten Kresole. Dem Verfasser ist es nicht bekannt geworden, welche Depolarisationsmittel bei der Elektrolyse der Nickellösungen mit Erfolg zur Anwendung gelangt sind.

Stahl[1]) schlägt ein ähnliches Verfahren für die Gewinnung des Nickels aus nickelhaltigem Rohkupfer vor. Das letztere soll zur Entfernung von Eisen und Arsen auf dem basischen Heerde eines Flammofens so lange oxydirend geschmolzen werden, bis Nickel sich zu verschlacken beginnt. Alsdann soll es gepolt und darauf in Anodenplatten gegossen werden. Die letzteren werden zur Abscheidung des Kupfers der Elektrolyse unterworfen, wobei Schwefelsäure als Elektrolyt und Kupferbleche als Kathoden dienen. Die Stromdichte wird so bemessen, dass aus der sauer zu erhaltenden Flüssigkeit nur das in dieselbe übergegangene Kupfer an der Kathode niedergeschlagen wird, während Nickel, Eisen und geringe Mengen von Arsen von der Lösung aufgenommen werden und in derselben verbleiben, dagegen Silber, Blei, Antimonsäure, Antimonoxyd, Arsensäure und Kupfersulfür als Schlamm abgeschieden werden und sich auf dem Boden des Bades ansammeln. Die Entfernung der letzten Antheile von Kupfer aus

[1]) B.- u. H. Ztg. 1891 S. 270.

Digitized by Google

der Flüssigkeit geschieht wie bei dem Verfahren von Andre bei Anwendung von Kohlenanoden. Auch setzt man zweckmässig neue Kathoden ein, um das nun ausfallende, durch gleichzeitig niedergeschlagenes Arsen verunreinigte Kupfer für sich aufzufangen.

Zu der Eisen und Nickel enthaltenden Flüssigkeit setzt man unter Erwärmen Chlorkalk, um das Ferrosulfat in Ferrisulfat überzuführen, führt dann in die saure Flüssigkeit etwas mehr Soda ein, als zur Neutralisirung derselben erforderlich ist und erhitzt dieselbe dann so lange, bis das gesammte Eisen als basisches Ferrisulfat niedergeschlagen ist. Nach Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit mit Hülfe von Filterpressen wird die letztere auf Nickelvitriol, Nickeloxydul oder metallisches Nickel verarbeitet. Soll das Nickel durch den Strom aus derselben ausgefällt werden, so wird sie ammoniakalisch gemacht. Als Anode für den Strom dient dichte Kohle, als Kathode Nickelblech oder mit Graphit überzogenes Kupferblech.

Soll aus Kupfernickellegirungen Nickeloxydul hergestellt werden, so schlägt man in der angegebenen Weise mit Hülfe des elektrischen Stromes das Kupfer metallisch nieder, während das Nickel in Lösung geht. Aus der letzteren gewinnt man Nickeloxydul in der bei den Verfahren der Nickelgewinnung auf nassem Wege dargelegten Weise.

Hoepfner (Engl. Patent No. 13336 von 1893) schlägt vor, aus dem nickelhaltigen Material nach den oben bei der Gewinnung des Nickels auf nassem Wege angeführten Methoden zuerst eine gereinigte neutrale Lösung des Nickels zu gewinnen, dieselbe mit einer schwachen, schlecht leitenden Sauerstoffsäure (Citronensäure, Phosphorsäure etc.) sauer zu machen und dann mit unlöslichen Anoden zu elektrolysiren. Die Anoden tauchen in Zellen ein, welche mit Chloridlösungen elektropositiver Metalle gefüllt sind. Als Kathoden sollen rotirende oder oscillirende vertical angeordnete Metallscheiben benutzt werden. Das Ansetzen schwammiger Massen soll durch bewegliche Bürsten oder Reibkissen verhindert werden. Der Elektrolyt soll durch Pumpen in steter Bewegung erhalten werden.

Anstatt der unlöslichen Anoden können auch ganz oder theilweise lösliche Anoden Anwendung finden. Als lösliche Bestandtheile der Anoden können nur Metalle in Betracht kommen, welche elektropositiver als das Nickel sind (Zink) und nicht mit dem Nickel niedergeschlagen werden.

(Auch zur Gewinnung von Kobalt, Zink, Blei, Zinn und Kupfer wird diese Arbeitsweise vorgeschlagen.)

Ueber die definitive Anwendung dieses Verfahrens ist dem Verfasser bisher nichts bekannt geworden.

Ein von der Firma Basse & Selve in Altena vorgeschlagenes Verfahren (D. R. P. No. 64251) besteht darin, den neutralen oder schwach sauren Nickel, Kobalt, Eisen und Zink enthaltenden Lösungen zuerst solche organische Verbindungen zuzusetzen, welche die Fällung des Nickeloxyduls, Kobaltoxyduls, Eisenoxyduls und Eisenoxyds sowie des Zinkoxyds durch Alkalien verhindern, wie Weinsäure, Citronensäure, Glycerin

Digitized by Google

und Dextrose, die Lösungen darauf durch Natron- oder Kalilauge alkalisch zu machen und dann unter Anwendung einer Stromdichte von 0,3 bis 1,0 Ampère pro Quadratdecimeter der Elektrolyse zu unterworfen. Hierbei werden Eisen, Kobalt und Zink an der Kathode abgeschieden, während das Nickel je nach der Concentration der alkalischen Lösung entweder vollständig gelöst bleibt oder sich theilweise als Hydroxydul abscheidet. Die Ausscheidung als Hydroxydul tritt bei längerer Einwirkung des Stroms ein. Zu der von den gedachten Metallen befreiten, nur noch Nickel enthaltenden Lösung fügt man Ammoniumcarbonat in solcher Menge, dass alles freie Alkali in Carbonat übergeführt wird, und unterwirft sie dann der Elektrolyse. Das Nickel wird hierbei als glänzendes Metall an der Kathode niedergeschlagen.

Ueber die betriebsmässige Einführung dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

Das auf dem Werke von Balbach bei Newark angewendete Verfahren zur Herstellung von Nickelsalzen aus Hütten-Erzeugnissen von Canada wird geheim gehalten.

IV. Das Raffiniren des Rohnickels.

Während das Rohnickel früher nur 60 bis 90% reines Nickel enthielt, stellt man gegenwärtig aus den verschiedensten Erzen ein Metall mit 98 bis 99% reinem Nickel dar, welches nur sehr geringe Mengen fremder Körper (Kobalt, Kupfer, Eisen, Zink, Schwefel, Arsen, Silicium, Kohlenstoff, Magnesium) noch enthält.

Die Zusammensetzung einiger älteren Sorten von Rohnickel ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen:

	Joachimsthal	Klefva	Schladming
Ni	86,5—71,4%	83 —90 %	86,7—88 %
Cu	Spur—18,9 -	1,3— 2 -	1,8— 1,9 -
Fe	0,2— 1,3 -	0,2— 0,4 -	1,8— 1,9 -
Co	0,9—12 -	5,5—11,2 -	6,8— 7,4 -
As	0 — 0,6 -	—	0,7— 0,8 -
Na	—	0,9— 2 -	—
S	Spur— 0,1 -	0,7— 1,4 -	—
SiO_2	0 — 3,5 -	0,7— 0,9 -	0 — 1 -
Rückstand	0,6— 1,6 -	—	0 — 0,8 -

Einige neuere Sorten von Rohnickel waren zusammengesetzt wie folgt:

	Iserlohn	Neu-Caledonien
Ni	99,6	98
Cu	0,2	—
Fe	0,2	—
C	0,3	0,13
Si	—	0,50
Mn	—	1,63

Digitized by Google

Man sucht die Entfernung der fremden Körper schon während des Darstellungsprozesses des Rohnickels durch Herstellung eines möglichst reinen Nickeloxyduls zu bewirken. Eine spätere Entfernung dieser Körper durch oxydirendes Schmelzen des Rohnickels ist nur dann ausführbar, wenn dieselben eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff der Luft haben als das Nickel selbst (Silicium, Kohlenstoff, Eisen). So hat man den Kohlenstoff und das Silicium nach dem Vorgange von Wharton in Philadelphia und von Bischoff in Pfannenstiel durch eine Art Puddelprozess zu entfernen gesucht. Auf der Berndorfer Metallwaarenfabrik bei Wien werden die bei mässiger Hitze reducirten Nickelwürfel zur Entfernung des Kohlenstoffs mit einer 4%igen Lösung von mangansaurem oder übermangansaurem Alkali getränkt und dann bei starker Hitze eingeschmolzen (D. R. P. 28989). Man erhielt hierdurch ein schmied- und walzbares Metall. Garnier[1]) entfernte das Eisen aus grössere Mengen von diesem Metalle enthaltendem Rohnickel, welches durch directes reducirendes Schmelzen des Garnierits hergestellt war, durch oxydirendes Schmelzen desselben in einem Siemens-Ofen unter Zuschlag von Quarz. Auch hat er[2]) einen Flammofen mit einer Sohle aus Kalksteinpulver vorgeschlagen. Bei Anwendung desselben sollte die entweichende Kohlensäure als Rührmittel dienen und der Schwefel sollte durch einen Ueberschuss von Kalk und Kohle aus dem Nickel entfernt werden. Seit der Verarbeitung der neucaledonischen Erze auf eine Schwefelverbindung des Nickels (Stein) haben diese Methoden, welche nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen sein dürften, ihren Werth verloren.

Gegenwärtig sucht man das Rohnickel, wie es durch die beschriebenen Prozesse erhalten wird, oder auch reines Nickeloxydul (nach vorgängiger Reduction unmittelbar vor dem Schmelzprozesse) zu compactem, geschmeidigem Nickelmetall zu verarbeiten. Die Verarbeitung besteht darin, dass man das Metall in Tiegeln zusammenschmilzt und Nickeloxydul, Kohlenoxyd und Cyannickel durch angemessene Zuschläge aus der geschmolzenen Masse entfernt.

Das Nickeloxydul löst sich in geschmolzenem Nickel auf, ähnlich wie Kupferoxydul in geschmolzenem Kupfer und Eisenoxydul in geschmolzenem Eisen. Es hat die Eigenschaft, das Nickel spröde zu machen.

Das Kohlenoxyd wird begierig vom geschmolzenen Nickel absorbirt und macht das Metall blasig.

Cyannickel, welches sich nach Fleitmann im geschmolzenen Metalle bilden soll, macht das Metall spröde.

Von den weiter unten besprochenen Mitteln zur Entfernung der gedachten schädlichen Körper hat sich das von Fleitmann eingeführte Magnesium als das wirksamste erwiesen.

---

[1]) B.- und H. Zeitung 1878 S. 245. 1879 S. 137.

[2]) Stahl und Eisen 1883 S. 518.

Digitized by Google

Durch den Zusatz desselben zu dem geschmolzenen Nickel werden Nickeloxydul und Kohlenoxyd zu Nickel bzw. Kohlenstoff reducirt. Aus dem Cyannickel wird durch das Magnesium das Nickel unter Entstehung von sich verflüchtigendem Cyanmagnesium ausgeschieden.

Das Einschmelzen des zu raffinirenden Nickels geschieht in inwendig mit eingebrannter Chamottemasse überzogenen Tiegeln aus Graphit, welche zwischen 15 und 40 kg Nickel aufnehmen. Auch da, wo reines Nickeloxydul reducirt und zu reinem Nickelmetall geschmolzen wird, wendet man derartige Tiegel an. So stehen, wie oben dargelegt, auf den Orford-Werken Graphittiegel von 45 cm Höhe und 35 cm Weite (oben) in Anwendung, welche 35 kg Nickeloxydul nebst 16% Reductionskohle fassen.

Flussmittel werden beim Schmelzen des Nickels nicht gerne angewendet, da dieselben die Tiegel stark angreifen.

Auf westfälischen Werken[1]) werden die Tiegel, nachdem sie mit Rohnickel besetzt sind zuerst in einem mit Koks geheizten Zugofen vorgewärmt und dann in durch Gebläsewind betriebene, nach dem Sefström'schen Princip eingerichtete Oefen eingesetzt. Jeder der letzteren Oefen nimmt nur einen Tiegel auf.

Nach dem Einschmelzen des Nickels, wozu 1 $^1/_2$ Stunden erforderlich sein sollen, setzt man eine geringe Menge Magnesium zu und giesst dann das Metall aus. Das Magnesium wird mit Hülfe einer Stange von reinem Nickel oder feuerfestem Thon niedergedrückt und wirkt in der angegebenen Weise auf die Entfernung von Kohlenoxyd, Nickeloxydul und Cyannickel.

Fleitmann, der Entdecker der reinigenden Wirkung des Magnesiums, setzte zur Herstellung dehnbarer Gussstücke zuerst $^1/_8$% Magnesium zu (D. R. P. No. 6365; 7569; 9405; 13304; 14172; 23500; 28460; 28924), verminderte aber später diesen Zusatz durch Verwendung von Magnesiumlegirungen an Stelle des Magnesiums, besonders von Magnesium-Nickel. Am geringsten war der Magnesiumzusatz bei einem Zinkgehalte des zu reinigenden Nickels von 4 bis 5%. Derartiges Nickel lässt sich durch Reduction der innig miteinander gemengten Oxyde des Nickels und Zinks herstellen. Bei diesem zinkhaltigen Nickel genügt ein Zusatz von $^1/_{20}$% Magnesium, um dasselbe sehr dehnbar zu machen und ihm die Eigenschaft der Schweissbarkeit sowohl als auch der Zusammenschweissbarkeit mit Eisen und Stahl zu verleihen. (In Folge der letzteren Eigenschaft lassen sich mit Hülfe desselben nickelplattirte Bleche von 0,1 mm Dicke herstellen.)

Der Magnesiumzusatz soll sich noch weiter vermindern lassen, wenn vor der Einführung desselben in das Metallbad reducirende Gase (Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenoxyd) in dasselbe eingeleitet werden.

Die Bestandtheile von drei Nickelsorten vor und nach dem Zusatz von Magnesium, welche auf der Fabrik von Basse und Selve in Altena

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1894 S. 326.

Digitized by Google

in Mengen von je 30 kg in mit Chamotte gefütterten Graphittiegeln geschmolzen und dann einen Zusatz von je 42 g Magnesium erhielten, sind aus den nachstehenden Analysen von v. Knorre und Pufahl ersichtlich. Das erhaltene Gussnickel war schmiedbar.

Zusammensetzung der ursprünglichen Proben.

	I	II	III
Nickel	97,87	97,90	98,21
Kobalt	1,45	1,25	1,19
Eisen	0,45	0,50	0,25
Kupfer	0,10	0,07	0,07
Silicium	0,19	—	—
Kieselsäure	—	0,19	0,24
Kohlenstoff	Spur	Spur	Spur
Schwefel	0,05	—	Spur
	100,11	99,91	99,86

Zusammensetzung nach dem Zusatz von Magnesium.

	I	II	III
Nickel	98,24	97,76	98,38
Kobalt	1,09	1,33	1,04
Eisen	0,36	0,60	0,32
Kupfer	0,10	0,09	0,07
Silicium	0,06	0,10	0,07
Magnesium	0,11	0,11	0,12
	99,96	99,9	100,00

Anstatt des Magnesiums sind auch andere Körper für die Entfernung der gedachten schädlichen Bestandtheile aus dem Nickel empfohlen worden, welche indess sämmtlich hinsichtlich der reinigenden Wirkung durch das Magnesium übertroffen zu werden scheinen. Hierhin gehören schwarzer Fluss und Kohle, Aluminium, Calcium, Calciumzink, Mangan, Phosphor, Ferrocyankalium und Eisencyanür.

Auf der Berndorfer Fabrik soll zeitweise schwarzer Fluss und Kohle angewendet worden sein. Es sollen hierbei Kaliumdämpfe entwickelt werden und reducirend wirken.

Aluminium soll nicht so energisch wirken wie Magnesium.

Calcium und Calciumzink dürften energisch wirken, sind aber theurer als Magnesium.

Mangan, welches Metall 1876 von Garnier als Reinigungsmittel vorgeschlagen wurde, soll sich auf der Fabrik von H. Wiggin & Co. in Birmingham, wo es in Mengen von $1\frac{1}{2}$ bis 3% dem Metalle vor dem Aus-

Digitized by Google

fliessen zugesetzt wurde, gut bewährt haben. Dagegen soll ein über 5% vom Gewichte des Nickels hinausgehender Zusatz von Mangan das Metall hart machen. Das Mangan kann auch dem zu Metall zu reducirenden Nickeloxydul in der Gestalt von Superoxyd zugesetzt werden. Auf dem Nickelwerk von Basse und Selve bei Altena in Westfalen soll man in das Nickeloxydul, ehe man dasselbe in die Gestalt von Würfeln bringt, 2½ bis 3% Mangansuperoxyd (D. R. P. No. 25798) einmengen. Dasselbe wird bei der nun folgenden Reduction des Nickeloxyduls zu Metall reducirt. Das letztere nimmt den Sauerstoff auf und wird als Schlacke ausgeschieden.

Fleitmann (D. R. P. No. 73243 vom 20. Juli 1892) wendet Mangan zur Reinigung des Nickels von Schwefel an. Das Rohnickel oder Nickeloxydul wird mit Kohle in einem Cupolofen geschmolzen, worauf das flüssige Metall in eine Bessemer-Birne abgelassen wird. Man setzt nun Mangan oder eine Mangan-Nickellegirung zu, wodurch der Schwefel in eine Manganschlacke übergeführt wird. Nachdem dieselbe von der Oberfläche der geschmolzenen Massen abgezogen ist, bläst man Luft durch die Massen, um Kohlenstoff, Mangan und Eisen zu oxydiren. Nach dem Verbrennen des Kohlenstoffs bläst man mit einem Gemenge von Luft und Sauerstoff oder mit reinem Sauerstoff, um die Temperatur des Metallbades bis zur vollständigen Verbrennung des Eisens zu steigern.

Schliesslich soll man den in das Metallbad gelangten überschüssigen Sauerstoff durch einen neuen Zusatz von Mangannickel oder durch Holzkohlenpulver, oder durch gasförmige Reductionsmittel (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff) entfernen.

Das auf diese Weise erhaltene Nickel soll sich sehr gut walzen und schmieden lassen.

Phosphor ist schon 1855 von Ruolz und Fontenay empfohlen worden. Derselbe vermag bei gleichem Gewichte mehr Sauerstoff zu binden als die anderen vorgeschlagenen Reinigungsmittel. Derselbe hat indess nach Garnier den Nachtheil, die Härte des Nickels auf Kosten seiner Hämmerbarkeit zu vermehren, wenn dasselbe über drei Tausendtheile davon enthält. Garnier hat desshalb Phosphornickel mit etwa 6% Phosphor empfohlen. Er stellt diese Verbindung durch Schmelzen eines Gemenges von Calciumphosphat, Kieselsäure, Kohle und Nickel her.

Nach Manhès (D. R. P. No. 77427 vom 21. Januar 1894) soll man den Schwefel aus dem Rohnickel durch Schmelzen des letzteren in Flammöfen (mit Siemens'schen Wärmespeichern) mit einem Gemenge von Kalk und Calciumchlorid oder Chlorkalk auf einem Heerde mit basischem Futter entfernen. Dieses Gemenge soll man in ziemlich dicker Schicht auf den Heerd des Ofens legen und darüber das zu reinigende Metall in Granalienform, gleichfalls mit Kalk und Chlorcalcium bzw. Chlorkalk gemengt ausbreiten. Bei hinreichend hoher Temperatur soll ein Theil des Schwefels als Schweflige Säure ausgeschieden werden, während der Rest desselben als basisches Sulfid in die Schlacke geht.

Digitized by Google

Nach Wedding soll man nur bei Zusatz von Magnesium ein dichtes und geschmeidiges Metall erhalten.

Dichtes Metall lässt sich auch dadurch herstellen, dass man Nickeloxydul mit Holzkohlenpulver mischt und in Graphittiegeln bis zur Reduction erhitzt und dann einschmilzt.

Das geschmolzene Nickel wird in angewärmte Roheisencoquillen ausgegossen. Soll es zur Herstellung von Legirungen verwendet werden, so wird es durch Ausgiessen in Wasser granulirt.

Digitized by Google

Kobalt.

Physikalische Eigenschaften.

Das Kobalt besitzt eine röthlich graue Farbe und einen lebhaften Glanz. In der Glühhitze ist es dehnbar, in der Kälte dagegen hart und spröde. Die Härte desselben ist so gross, dass es sich zur Herstellung von Schneide-Instrumenten eignet. Der Bruch des Kobalts ist körnig. Das spec. Gew. des Kobalts wird zu 8,5 bis 8,9 angegeben. Nach Rammelsberg ist das spec. Gew. des durch Wasserstoffgas reducirten Metalles 8,957. Es ist magnetisch, schmilzt zwischen 1600 und 2000° und lässt sich nicht verflüchtigen. Seine spec. Wärme ist nach Regnault 0,10696.

Die chemischen Eigenschaften des Kobalts und der wichtigsten Verbindungen desselben.

Das dichte Kobalt ändert sich weder in trockener noch in feuchter Luft. Dagegen ist das Kobalt, welches bei möglichst niedriger Temperatur durch Wasserstoff reducirt worden ist, sowie das aus dem Oxalate bei niedriger Temperatur reducirte Metall pyrophorisch. In der Hitze verbindet sich das Kobalt mit Sauerstoff und verbrennt in der Weissglut mit rothem Licht zu Kobaltoxyd. In der Glühhitze zersetzt es das Wasser.

Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es langsam unter Entwicklung von Wasserstoff aufgelöst. Von heisser Salpetersäure wird es, auch wenn sich dieselbe im verdünnten Zustande befindet, leicht gelöst. Die Lösungen der angeführten Säuren enthalten das Kobalt als Oxydulsalz. Beim Erhitzen mit Kohle nimmt es Kohlenstoff auf. Es verbindet sich direct mit Schwefel, Salzbildnern, Phosphor, Arsen, Antimon und Silicium.

Durch den elektrischen Strom wird es aus seinen Lösungen niedergeschlagen.

Die chemischen Eigenschaften des Kobalts sind im Uebrigen nur wenig von denen des Nickels verschieden.

Digitized by Google

Mit Sauerstoff bildet es 3 Oxydationsstufen:

das Kobaltoxydul, CoO,
das Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4 und
das Kobaltoxyd, Co_2O_3.

Diese Oxyde besitzen sämmtlich eine schwarze Farbe und werden durch Kohlenstoff und Wasserstoff bei hoher Temperatur zu Metall reducirt.

Das Oxyd bildet mit Wasser ein Hydroxyd, $Co(HO)_6$, welches ein dunkelbraunes Pulver vorstellt. Dasselbe geht beim Erhitzen in Oxyd (Co_2O_3), dann in Oxyduloxyd (Co_3O_4) und dann in Oxydul (CoO) über.

Die Salze des Kobalts leiten sich zum grössten Theile vom Oxydul ab.

Das Kobaltsulfür, CoS, entsteht als schwarzbrauner Niederschlag durch Behandlung von Kobaltsalzlösungen mit Schwefelalkalien. Dasselbe ist in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich.

Das Kobaltsulfat, $CoSO_4 + 7H_2O$, bildet mit Ammonsulfat ein Doppelsalz, welches in ähnlicher Weise wie das Nickelsalz als Elektrolyt bei der Herstellung galvanischer Ueberzüge von Kobalt dient.

Das Kalium-Kobaltoxydnitrit, $Co_2(NO_2)_6KNO$, fällt als gelbes Pulver beim Zusatz von Kaliumnitrit zu Oxydulsalzlösungen des Kobalts.

Die sog. Kobaltaminverbindungen sind Doppelsalze des Kobaltchlorids mit wechselnden Mengen von Ammoniak. Sie bilden sich bei der Oxydation ammoniakalischer Lösungen des Kobaltchlorürs. Derartige Verbindungen sind Roseokobaltchlorid, $CO_2Cl_6 . 10NH_3 + 2H_2O$, Purpureokobaltchlorid, $Co_2Cl_6 . 10NH_3$, Luteokobaltchlorid, $Co_2Cl_6 . 12NH_3$. Beim Glühen hinterlassen diese Verbindungen reines Kobaltmetall. Man hat sie als Material für die Darstellung von reinem Kobaltmetall vorgeschlagen.

Kobalterze.

Diejenigen Kobalterze, welche für die Gewinnung von Kobaltoxyd bzw. Smalte in Betracht kommen, sind der Speisskobalt, der Glanzkobalt, der Kobaltkies und der Erdkobalt. Die übrigen Kobaltvorkommnisse besitzen mehr mineralogischen als metallurgischen Werth.

Speisskobalt oder Smaltin, $CoAs_2$, mit 28,2 % Kobalt im reinen Zustande, findet sich in Sachsen (Freiberg, Schneeberg, Annaberg), Preussen (Riechelsdorf), in Böhmen (Joachimsthal), Ungarn (Dobschau), Schweden (Tunaberg), Frankreich (Allemont), England (Cornwall), in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Missouri).

Glanzkobalt, Kobaltglanz oder Kobaltin, $CoAsS$, enthält 35,5 % Kobalt im reinen Zustand (gewöhnlich ist ein Theil des Kobalts durch Nickel oder Eisen ersetzt). Derselbe findet sich in Schweden (Tunaberg, Riddar-hyttan, Gladhammar, Vena bei Ammeberg), Norwegen (Skut-

Digitized by Google

terud), England (Botallack in Cornwall), Deutschland (Querbach in Schlesien, Siegen in Westfalen), Russland (Daschkesan im Kaukasus, hier nickelfrei im Felsitporphyr).

Erdkobalt, Kobaltschwärze, Kobaltmanganerz, Asbolan, ist ein Gemenge von Kobaltoxydul mit Mangansuperoxyd und Eisenhydroxyd, welches wechselnde Mengen von Kobalt enthält. Der Kobaltgehalt schwankt zwischen 2 und 20 %. Derselbe findet sich in geringer Menge am Ausgehenden von Kobalterz-Lagerstätten. In grösserer Menge ist er in der neueren Zeit in Neu-Caledonien gefunden worden, wo Erze mit 3 bis 5 % Kobaltgehalt gewonnen werden. In Spanien (Asturien) findet sich Erdkobalt mit 15 % Kobalt.

Von den übrigen Kobalt-Mineralien, welche wegen ihres beschränkten Vorkommens nicht selbständig verarbeitet werden, sind zu nennen: der Kobaltkies oder Linneit, Co_3S_4, enthält oft mehr Nickel als Kobalt (Kobaltnickelkies) (Schweden, Müsen bei Siegen, Mine La Motte in Missouri), die Kobaltblüthe oder Erythrin, $Co_3As_2O_8 + 8\,H_2O$, welche sich am Ausgehenden von Kobalterzlagerstätten gewöhnlich als Ueberzug von arsenhaltigen Kobalterzen findet (Schneeberg, Saalfeld, Riechelsdorf, Siegen, Cornwall, Cumberland), der Kobaltvitriol oder Bieberit, $CoSO_4 + 7\,H_2O$ (Bieber in Hessen).

Die Kobalterze kommen gewöhnlich mit Nickelerzen zusammen vor. Auch in den Meteoriten findet sich Kobalt neben Nickel und Eisen vor.

Kobalthaltige Hüttenerzeugnisse als Material für die Gewinnung von Kobaltoxyd und Speise.

Als derartige Hüttenerzeugnisse sind besonders Speisen und Steine, sowie auch kobalthaltige Schlacken zu nennen. In den Steinen und Speisen sammelt sich das in geringer Menge in Erzen der verschiedensten Art, besonders in Nickelerzen enthaltene Kobalt bei ihrer Verhüttung an und wird aus diesen Hüttenerzeugnissen auch bei einem geringen Gehalte derselben an Kobalt gewonnen. Kobalthaltige Schlacken erhält man bei der Verarbeitung kobalt- und nickelhaltiger Speisen durch oxydirendes Schmelzen derselben.

Die Gewinnung von Kobalt und von Kobalt-Verbindungen.

Das metallische Kobalt wird wegen seiner beschränkten technischen Verwendung bis jetzt nur in unbedeutenden Mengen hergestellt und zwar in der nämlichen Weise wie Nickel durch Reduction von Kobaltoxydul (CoO) oder Kobaltoxyd (Co_2O_3). In grossem Maassstabe dagegen finden die Kobalterze Anwendung zur Herstellung der „Smalte“, eines kieselsauren Kobaltoxydul-Alkalis, welches durch seinen Gehalt an kieselsaurem

Digitized by Google

Kobaltoxydul eine intensiv blaue Farbe besitzt und als Farbstoff Verwendung findet. (Das kieselsaure Kobaltoxydul besitzt ein ausserordentlich starkes, nur vom Golde übertroffenes Färbevermögen; schon ein Gehalt von 0,1 % färbt das Glas intensiv blau). In geringerem Maasse werden andere Kobaltverbindungen, welche gleichfalls als Farbstoffe dienen, wie Kobaltphosphat und Kobaltarseniat (rothes Kobaltoxyd), Kobaltbronce (ein Kobaltammoniumphosphat), Kobalt-Ultramarin, Thénard'sches Blau (ein sehr inniges moleculares Gemenge von Thonerde mit verschiedenen Oxyden des Kobalts), Rinmann's Grün etc. hergestellt.

Das metallische Kobalt wird bis jetzt aus den Erzen und Hütten-Erzeugnissen nur unter Zuhülfenahme des nassen Weges hergestellt, indem man den Kobaltgehalt derselben in Lösung bringt und aus den Lösungen Kobaltsesquioxyd (Co_2O_3) gewinnt, welches letztere durch Kohle zu Metall reducirt wird. Eine Herstellung des Kobalts lediglich auf trockenem Wege hat sich wegen der Unreinheit der Erze bzw. Hütten-Erzeugnisse bis jetzt noch nicht bewerkstelligen lassen. Auch auf elektrometallurgischem Wege scheint man Kobalt in compacter Form bis jetzt noch nicht gewonnen zu haben. Wohl aber hat man mit Hülfe des elektrischen Stromes galvanische Ueberzüge von Kobalt auf Metallen und Legirungen hergestellt. Es gilt auch hier das über die Gewinnung des Nickels auf elektrometallurgischem Wege Gesagte.

Die Gewinnung des Metalles erfolgt aus den angeführten Gründen weniger auf Hüttenwerken als in Fabriken und wird ebenso wie die Gewinnung des Nickels geheim gehalten.

Eine directe Verarbeitung kobaltreicher Erze auf trockenem Wege findet Statt zur Herstellung der Smalte, sowie in geringem Maasse zur Herstellung von Kobaltarseniat. Die übrigen Kobaltverbindungen werden aus unter Zuhülfenahme des nassen Weges hergestelltem Kobaltoxyd oder aus Salzen des Kobalts auf Fabriken dargestellt.

Wir haben hiernach zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung von Kobaltoxyd und metallischem Kobalt.
2. Die Herstellung der Smalte.

1. Die Gewinnung von Kobaltoxyd und metallischem Kobalt.

Das Kobaltoxyd ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung von reinem Metall sowohl als auch der verschiedenen Kobaltverbindungen.

a) Die Gewinnung von Kobaltoxyd.

Ohne Zuhülfenahme des nassen Weges hat man reines Kobaltoxyd bis jetzt noch nicht in grösserem Maassstabe aus Erzen oder kobalthaltigen Hütten-Erzeugnissen dargestellt. Das durch Röstung von Arsen-, Schwefelarsen- oder Schwefelverbindungen (Erze, Speisen, Steine) des Kobalts her-

Digitized by Google

gestellte Oxyd fiel stets zu unrein aus und musste zur Trennung von den fremden Bestandtheilen in Lösung gebracht und aus der Lösung in reinem Zustande hergestellt werden. Auch der Vorschlag[1]), aus geschwefelten Erzen einen Stein herzustellen, welcher frei von Eisen ist und ausser Schwefel und Kobalt nur Nickel enthält, denselben zur Ueberführung des Kobalts in Kobaltsilicat auf einem aus Quarz und Wasserglas hergestellten Heerde zu verblasen, das Kobaltsilicat mit Soda und Salpeter zu schmelzen und auf Kobaltoxyd zu verarbeiten, scheint nicht zur definitiven Anwendung gekommen zu sein.

Das gewöhnliche Verfahren der Verarbeitung der Kobalterze, welche mit wenigen Ausnahmen Nickel, Eisen und häufig auch Kupfer enthalten, auf Kobaltoxyd ist bereits bei der Gewinnung des Nickels auf nassem Wege dargelegt, da der nasse Wege der Nickelgewinnung in den meisten Fällen eine vorgängige Trennung des Kobalts vom Nickel im Verbindungszustand des Sesquioxyds voraussetzt. Es darf daher hier auf die Gewinnung des Nickels auf nassem Wege verwiesen werden.

Dasselbe besteht darin, die Erze, soweit sie als Arsen-, Schwefel- oder Schwefel-Arsen-Verbindungen vorhanden sind, zuerst einer Totröstung zu unterwerfen, um Arsen und Schwefel zu entfernen und die schweren Metalle in Oxyde überzuführen.

Der Zweck der Röstung lässt sich auch durch das kostspieligere Verfahren des Verschmelzens der ungerösteten Erze mit Soda und Salpeter oder mit Schwefel und calcinirter Soda oder Pottasche erreichen. Es bilden sich in diesem Falle Arseniate bzw. Sulfarseniate und Sulfate der Alkalimetalle, welche durch Auslaugen mit Wasser von den gleichzeitig entstandenen Metalloxyden getrennt werden.

Die so erhaltenen Oxyde sowie die Erze, welche bereits Kobaltoxyd enthalten, werden mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, wodurch das Kobalt sowie Nickel, Eisen, Kupfer und sonstige lösliche Oxyde in Lösung gebracht werden. Aus den erhaltenen Laugen fällt man Kupfer, Blei, Wismuth durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali. (Das Wismuth lässt sich auch durch Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser als basisches Chlorwismuth ausfällen.) Darauf wird die vom Niederschlage getrennte Lösung mit der gerade erforderlichen Menge von Chlorkalk behandelt, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen, und dann das Eisen durch gepulvertes Calciumcarbonat ausgefällt. Es folgt nun die Ausfällung des Kobalts aus der neutralen und erwärmten Flüssigkeit durch Chlorkalk als Sesquioxyd. Der Chlorkalk muss vorsichtig zugesetzt werden, weil ein Ueberschuss davon auch das Nickel ausfällt. Aus der verbliebenen Flüssigkeit wird das Nickel in der oben beschriebenen Weise ausgefällt.

---

[1]) Muspratt-Kerl, Handbuch der techn. Chemie, 3. Aufl. 3, 1938. Graham-Otto's Chemie 1889, S. 915.

Digitized by Google

Das Kobalt kann auch nach dem Nickel ausgeschieden werden. In diesem Falle setzt man zur siedenden Lösung Soda, wodurch das Nickeloxydul mit wenig Kobaltoxydul ausfällt, während das Kobalt mit einer sehr geringen Menge Nickel in Lösung bleibt. Aus dieser Lösung wird das Kobalt durch weiteren Zusatz von Soda oder durch Chlorkalk als Sesquioxyd gefällt.

Eine andere Art der Trennnng von Kobalt und Nickel besteht in der Behandlung der concentrirten, mit Kalilauge neutralisirten und darauf mit Essigsäure schwach übersättigten Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Kali, wodurch das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ausgefällt wird, während das Nickel in der Lösung bleibt. Durch Glühen des Niederschlages wird derselbe in Kobaltoxyd übergeführt. Bei Gegenwart von Kalk in der Lösung lässt sich das salpetrigsaure Kali nicht mehr als Trennungsmittel anwenden, da nach Erdmann in diesem Falle mit dem Kobalt auch ein Nickel-Kalksalz ($K_2 Ca Ni (NO_2)_6$) niedergeschlagen wird. Auch Alkalisalze sind als Trennungsmittel vorgeschlagen worden.

Von Patera wurde schon früher saures Kaliumsulfat empfohlen, welches das Nickel als schwerlösliches Doppelsalz mit einer geringen Menge Kobaltsalz ausscheidet, während eine nickelfreie Kobaltlösung zurückbleibt.

Nach Künzel ist das Ammoniumsulfat besser geeignet als das Kaliumsulfat.

Dasselbe scheidet das Nickel bei hinreichender Concentration der Lösung als schwerlösliches Doppelsalz aus, während das entsprechende Kobaltsalz in der Lösung verbleibt. Aus der letzteren wird das Kobalt durch Schwefelammonium als Schwefelmetall ausgeschieden und durch Röstung in Kobaltoxyd übergeführt.

Als Beispiele für die Gewinnung von Kobaltoxyd aus nickel- und kobalthaltigen Hüttenerzeugnissen seien das bereits bei der Gewinnung des Nickels auf nassem Wege beschriebene Verfahren auf Scopellohütte (Seite 603) und auf Georgshütte bei Dobschau (Seite 607) sowie das Verfahren auf Editha-Blaufarbenwerk in Pr.-Schlesien und auf dem Blaufarbenwerk zu Oberschlemma in Sachsen angeführt.

Auf dem Editha-Blaufarbenwerk behandelt man nach Lundborg[1]) Erdkobalt enthaltende Erze in Thongefässen unter Zuleitung von Wasserdampf mit concentrirter Salzsäure. Aus der Lösung schlägt man zuerst das Eisen in mässiger Wärme durch in einzelnen kleinen Portionen zugesetzten Marmor nieder. Sobald auch Nickel auszufallen beginnt, ist die Ausscheidung des Eisens beendet.

Aus der vom Niederschlage getrennten Lösung fällt man durch Soda das Nickel aus. Sobald auch Kobalt auszufallen beginnt, trennt man die Flüssigkeit vom Niederschlage und schlägt nun bis zum vollständigen Aus-

[1]) Jern. Cont. Annaler 1876, Heft 2, B.- u. H. Ztg. 1877 S. 35.

Digitized by Google

fallen des Nickels ein Gemenge von Kolbalt- und Nickeloxydul nieder. Aus der abermals vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit fällt man reines Kobaltoxydul. Der Niederschlag, welcher das Gemenge von Nickel- und Kobaltoxydul enthält, wird, sobald grössere Mengen desselben angesammelt sind, wieder gelöst, worauf die Flüssigkeit einer fractionirten Fällung in der gedachten Weise unterworfen wird.

In ähnlicher Weise soll man zu Oberschlema in Sachsen Leche von Sesia-Hütte mit 16 % Nickel, 14 % Kobalt, 50 % Kupfer und 20 % Schwefel behandeln. Die zerkleinerten Steine werden in Flammöfen geröstet und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Zuerst wird das in der Lösung enthaltene Kupfer durch Eisen ausgefällt, worauf sie in der angegebenen Weise behandelt werden.

Das Ausziehen des Kobalts aus den gerösteten Erzen und Hüttenerzeugnissen bzw. aus den oxydischen Erzen mit Mineralsäuren setzt voraus, dass dieselben nicht zu viele anderweite in Säuren lösliche Körper enthalten, besonders dass in den Erzen nicht zu grosse Mengen von löslichen Gangarten enthalten sind, weil sonst, besonders bei einem geringen Kobaltgehalte der betreffenden Materialien, zu unreine und zu kobaltarme Laugen erfolgen, welche sich nur schwierig und mit geringem oder gar keinem Vortheile auf Kobaltoxyd verarbeiten lassen. Für die Verarbeitung derartiger Geschicke sind Verfahren von Herrenschmidt und Stahl vorgeschlagen worden, welche nachstehend kurz erwähnt werden sollen.

Das bei der Gewinnung des Nickels auf nassem Wege bereits erwähnte Verfahren von Herrenschmidt[1]), welches auf den Werken der Malétra-Gesellschaft zu Petit Quérilly bei Rouen in Anwendung steht, hat die Verarbeitung oxydischer Kobalterze und speciell eines nickel-, mangan- und eisenhaltigen, mit Thon gemengten Asbolans aus Neu-Caledonien zum Gegenstande, dessen durchschnittliche Zusammensetzung die nachstehende ist[2]):

Manganoxyd	18
Kobaltoxydul	3
Nickeloxydul	1,25
Kieselsäure	8
Eisenoxyd	30
Thonerde	5
Kalkerde	1
Magnesia	1
Glühverlust	32,75

Das fein gemahlene Erz wird in grossen Bottichen mit Eisenvitriollösung behandelt, welche unter Ausscheidung von Eisenoxyd Kobalt, Nickel und Mangan als Sulfate in Lösung bringen soll. Zur Beförderung

[1]) Génie civil 1891. 18. 373; Monit. scientif. Bd. VI Mai 1892. B.- u. H. Ztg. 1892 S. 464; 1893 S. 1.

[2]) B.- u. H. Ztg. 1892 S. 464.

Digitized by Google

der Lösung sollen die Massen durch einen Dampfstrahl aufgerührt werden. (Die Eisenvitriollösung wird auf der gedachten Fabrik durch Einwirkenlassen einer Natriumbisulfatlösung auf Eisenabfälle und durch Trennung des gebildeten Eisensulfats von dem Natriumsulfat durch Krystallisation hergestellt.)

Die die Sulfate des Mangans, Nickels und Kobalts enthaltende Lösung wird mit Hülfe von Filterpressen von dem Rückstande getrennt und in cementirten Gefässen mit Schwefelnatrium behandelt, wodurch das gesammte Kobalt und Nickel und der kleinere Theil des in der Lösung enthaltenen Mangans als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden.

(Das Schwefelnatrium stellt man auf der Fabrik durch Behandlung der schwarzen Rückstände von der Sodagewinnung nach dem Leblanc-Verfahren mit Natriumsulfat und Wasser in der Hitze dar, wodurch sich in Folge doppelter Umsetzung Calciumsulfat und eine Lösung von Schwefelnatrium bilden sollen.)

Den Schwefelmetall-Niederschlag trennt man in einer Filterpresse von der anhaftenden Flüssigkeit und behandelt ihn dann mit Eisenchloridlösung, welche das Schwefelmangan zerlegt und löst, während Schwefelkobalt und Schwefelnickel nicht angegriffen werden. Man erhält hierbei einen verhältnissmässig reinen Rückstand von Schwefelkobalt und Schwefelnickel und eine Mangansulfat und Manganchlorür sowie Ferrisulfat, Ferrosulfat, Eisenchlorid und Eisenchlorür enthaltende Flüssigkeit. Die letztere wird nach der Trennung vom Rückstande mit Kalk im Ueberschuss und Luft behandelt, wodurch man einen Calciummanganit enthaltenden Niederschlag erhält, welcher mit den Schlämmen vom Weldon-Prozess auf Chlor verarbeitet wird.

Der vom Mangan befreite Schwefelnickel-Schwefelkobalt-Niederschlag wird getrocknet und dann einer vorsichtigen oxydirenden Röstung unterworfen, um die Sulfide in Sulfate überzuführen. Die letzteren werden durch heisses Wasser ausgelaugt und dann mit Chlorcalcium behandelt, wodurch sie unter Ausfallen von Calciumsulfat in Chlorverbindungen umgewandelt werden. Aus der vom Gyps getrennten Lösung entfernt man die geringen, noch in derselben vorhandenen Eisenmengen durch Kupferoxyd und darauf das in Lösung gegangene Kupfer durch Nickeloxydul. Darauf theilt man die Flüssigkeit in zwei Theile. Aus dem einen Theil fällt man Kobalt und Nickel durch Kalk als Hydroxydul, trägt den Niederschlag nach vorgängigem sorgfältigem Auswaschen in Wasser ein und behandelt ihn mit Chlorgas und Luft, wodurch die Hydroxydule von Nickel und Kobalt in Sesquioxyde verwandelt werden. Das in dem Niederschlage enthaltene Nickelsesquioxyd benutzt man nun zum Ausfällen des Kobalts aus dem anderen Theile der Lösung. Zu diesem Zwecke bringt man den Sesquioxyd-Niederschlag in den anderen Theil der die Chlorüre von Nickel und Kobalt enthaltenden Flüssigkeit und rührt denselben mit Hülfe eines Dampfstrahls in dieselbe ein. Hierbei wird das im Niederschlage ent-

Digitized by Google

haltene Nickelsesquioxyd zu Oxydul reducirt und in Lösung gebracht, während eine äquivalente Menge Kobalt als Sesquioxyd ausgefällt wird. Das im ursprünglichen Niederschlage enthaltene Kobaltsesquioxyd bleibt ungelöst.

Man hat daher nach einiger Zeit das gesammte Kobalt als Sesquioxyd im Niederschlage, das gesammte Nickel als Nickelchlorür in der Lösung. Aus der vom Kobaltsesquioxyd getrennten Flüssigkeit wird das Nickel durch Kalkmilch als Oxydul ausgefällt.

Das Kobaltsesquioxyd wird gewaschen, ausgepresst, getrocknet und geglüht.

Das beim Ausfällen des Nickels aus der Nickelchlorürlösung durch Kalkmilch entstandene Chlorcalcium wird in den Prozess zurückgeführt, um die beim Rösten des Sulfidniederschlages erhaltenen Sulfate in Chlorverbindungen zu verwandeln.

Ueber die ökonomischen Ergebnisse dieses Verfahrens ist bis jetzt nichts bekannt geworden. Dasselbe scheint am meisten geeignet zur Ausführung auf Leblanc-Sodafabriken, mit welchen eine Gewinnung von Chlor nach dem Weldon-Verfahren verbunden ist.

Das von Stahl vorgeschlagene Verfahren[1]) beruht auf der chlorirenden Röstung kobaltarmer Erze mit Abfallsalzen und Pyrit behufs Ueberführung des Kobalts in Chlorkobalt, in dem Auslaugen der löslichen Salze aus dem Röstgut, dem Niederschlagen des Kobalts aus der Lauge als Sulfid und der Verwandlung des letzteren in Kobaltoxyd. Durch die chlorirende Röstung werden nach den Versuchen von Stahl Kobalt, Nickel und Kupfer fast ganz und Mangan zum grösseren Theile in Chlorverbindungen übergeführt, während das Eisen in Oxyd verwandelt wird. (Bei Anwendung schwach saurer Extractionslaugen lässt es sich indessen nicht vermeiden, dass geringe Eisenmengen in dieselben gelangen.) In den Erzen enthaltene lösliche alkalische Erden werden bei der Röstung in Sulfate übergeführt. Von denselben gelangen beim Auslaugen des Röstgutes die Sulfate des Calciums und Magnesiums mit den Chlorverbindungen des Kobalts, Nickels, Kupfers und Mangans sowie mit den bei der Röstung aus den Alkalichloriden entstandenen Alkalisulfaten und den unzersetzten Alkalichloriden in die Laugen. (Das Calciumsulfat lässt sich durch Eindampfen der Laugen bis zu einem bestimmten Grade zum grösseren Theile aus denselben niederschlagen.)

Stahl behandelte die Laugen wie folgt. Zuerst wurde das Kupfer durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall ausgeschieden und von der Flüssigkeit getrennt. Die letztere wurde durch Soda neutralisirt und dann mit Schwefelnatrium behandelt, welches Kobalt und Nickel sowie Eisen, etwa noch vorhandenes Kupfer sowie Mangan als Schwefelmetalle niederschlug. Da Kobalt, Nickel, Kupfer und Eisen vor dem Mangan ausfallen,

---

[1]) B.- u. H. Ztg. 1893 S. 2. D. R. P. 58417.

Digitized by Google

so liess sich ein grosser Theil des Mangans in der Flüssigkeit zurückhalten, wenn man die Fällung nach Zusatz einer bestimmten Menge des Fällungsmittels unterbrach.

Zur Entfernung der in dem Sulfidniederschlage enthaltenen Beimengungen des Schwefelkobalts behandelte Stahl (Zusatzpatent No. 66265) denselben mit einem Gemenge von Essigsäure und Schwefliger Säure bis zur sauren Reaction. (Die Schweflige Säure sollte den entstandenen Schwefelwasserstoff zersetzen und dadurch unschädlich machen.) Der mit Hülfe einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennte Rückstand wurde zur Ueberführung der Schwefelmetalle in Oxyde geröstet und dann zur Zersetzung von noch in demselben verbliebenen Sulfaten mit erhitzter reiner Sodalauge behandelt. Schliesslich wurde er gewaschen, getrocknet und geglüht.

Stahl unterwarf diesem Verfahren zuerst Erze von der nachstehenden Zusammensetzung:

Co	1,02%
Ni	Spur
As	2,46 -
Cu, Fe, S_2	0,53 -
Fe_2O_3	5,56 -
Al_2O_3, P_2O_5	1,06 -
CaO, MgO	0,81 -
Unlöslicher Rückstand	88,36 -

Die auf 1,5 mm Korngrösse zerkleinerten Erze wurden in einem Fortschaufelungsofen abwechselnd oxydirend und (durch Einmengen von Sägemehl) reducirend geröstet, um das Arsen zu entfernen. Das arsenfreie Röstgut wurde nun der chlorirenden Röstung in einem besonderen Ofen (wahrscheinlich Muffelofen) unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde es mit 15% seines Gewichtes von Abraumsalz, welches 95% Chloralkali enthielt, sowie mit 10% seines Gewichtes an zink- und nickelfreiem Pyrit gemengt und dann bei Rothglut bis zur vollständigen Chlorirung des Kobalts geröstet. Die chemischen Vorgänge bei dieser chlorirenden Röstung sind nach Stahl die nachstehenden:

1. $8\,FeS_2 + 22\,O_2 = 4\,Fe_2O_3 + 16\,SO_2.$
2. $12\,NaCl + 6\,SO_2 + 3\,O_2 + 6\,H_2O = 6\,Na_2SO_4 + 12\,HCl;$
   $2\,Co_3O_4 + 12\,HCl = 6\,CoCl_2 + 6\,H_2O + O_2.$
3. $Co_3O_4 + 6\,NaCl + 3\,SO_2 + O_2 = 3\,CoCl_2 + 3\,Na_2SO_4.$
4. $6\,SO_2 + 3\,O_2 = 6\,SO_3;\; 2\,Co_3O_4 + 12\,NaCl + 6\,SO_3 = 6\,CoCl_2 + 6\,Na_2SO_4 + O_2$ u. s. f.

Das Röstgut wurde in mit Strohfiltern versehenen Laugegefässen

Digitized by Google

4mal mit schwach saurem Wasser ausgelaugt und dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Das saure Wasser erhielt man dadurch, dass man die Röstgase in Condensationsthürme leitete, in welchen die Säuren durch Wasser absorbirt wurden. Die Laugen enthielten im Liter 4,12 g Co + Ni, 0,75 g Cu, Spuren von Eisen und Mangan, sowie geringe Mengen von Chlornatrium, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat und beträchtliche Mengen von Alkalisulfaten. In dem ausgelaugten Rückstande verblieben 0,04% Kobalt und Nickel. Ein in gleicher Weise behandeltes Erz von ähnlicher Zusammensetzung mit 1,08% Kobalt lieferte Laugen, welche im Liter 4,29 g Co, 0,06 g Eisen, 0,31 g Mangan und 0,04 g Kupfer, geringe Mengen von Chlornatrium, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat sowie beträchtliche Mengen von Alkalisulfaten enthielten. Der ausgelaugte Rückstand enthielt 0,07% Kobalt.

Ein auf gleiche Weise behandeltes Erz von der Zusammensetzung

Co	1,49 %
Ni	0,02 -
As	4,09 -
Cu, Fe, S_2	Spur
FeS_2	1,35 -
Fe_2O_3	14,02 -
Al_2O_3, P_2O_5	2,52 -
Mn_2O_3	1,44 -
CaO, MgO	0,36 -
Alkalien	Spuren
Unlöslicher Rückstand	74,96 %

lieferte Laugen mit 6,43 g Co + Ni, 0,57 g Fe und 2,96 g Mn im Liter. Der ausgelaugte Rückstand enthielt 0,09 % Co + Ni, 0,21 % As, 21,10 % Fe_2O_3 und 0,42 % Mn_3O_4.

Erze mit 2,81% Co, 0,04% Ni und 7,29% As wurden in gleicher Weise behandelt und hinterliessen nach dem Auslaugen einen Rückstand mit 0,11% Co + Ni und 0,27% As.

Bei der Behandlung der Laugen in der oben gedachten Weise erhielt Stahl ein oxydisches Product mit 92% Kobaltoxyd.

Dem Verfasser ist über die definitive Einführung dieses Verfahrens nichts bekannt geworden. Es erscheint indess möglich, dass bei billigen Preisen der Reagentien ärmere Kobalterze mit gegen 1% Kobalt nach demselben mit Vortheil verarbeitet werden können.

Nach einem anderen Verfahren[1]) sollen die tot gerösteten Erze mit

[1]) Schöneis, B.- u. H. Ztg. 1890 S. 458. Chemiker-Ztg. 1890 S. 1475. Zeitschr. f. angew. Chemie 1890 S. 337.

Digitized by Google

Chlorverbindungen des Eisens geröstet werden, wobei das Kobalt unter Entstehung von Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd in Chlorkobalt übergeführt werden soll:

$$(Co_3O_4 + 3\,FeCl_2 = 8\,CoCl_2 + Fe_3O_4;$$
$$2\,Co_3O_4 + 2\,Fe_2Cl_6 = 6\,CoCl_2 + Fe_2O_3 + O_2).$$

Ob sich durch dieses Verfahren eine vollständige Ueberführung des Kobalts in Chlorkobalt ermöglichen lässt, ist, soweit dem Verfasser bekannt, noch nicht durch Versuche in grösserem Maassstabe dargelegt worden.

Sack hat auf Grund von ihm ausgeführter Versuche Bleisuperoxyd bzw. Bleisuperoxydhydrat zur Trennung des Kobalts von Mangan, Eisen und Thonerde vorgeschlagen (D. R. P., Kl. 40, No. 72579 vom 5. August 1892). Er fand, dass eine Lauge mit 3,08 g Kobalt und 4,516 % Mangan im Liter nach der Behandlung mit 39,5 g Bleisuperoxyd in der Kälte im Liter 3,638 g Kobalt und 0,0076 g Mangan enthielt. Mangan und Kobalt waren in der Lauge als Sulfate vorhanden. Ebenso fand er, dass auch Thonerde durch Mangansuperoxyd ausgefällt wird. Eisen wurde nach seinen Beobachtungen als basisches Salz niedergeschlagen.

Die Laugen, am besten Sulfatlaugen, werden zuerst von ihrem Kupfergehalte befreit und dann mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd in der Kälte durchgerührt. Grössere Mengen von Eisen soll man vor dem Zusatz des Bleisuperoxyds durch Zusatz eines Alkali- oder Erdalkalicarbonates ausfällen, während man sehr grosse Mengen von Mangan vorher durch fractionirte Fällung mit einem löslichen Alkali- oder Erdalkalisulfid entfernen soll.

Aus dem durch Bleisuperoxyd entstandenen Niederschlage, welcher aus Mangansuperoxydhydrat, Thonerde, basischem Ferrisulfat und Bleisulfat besteht, soll man Mangan, Thonerde und Eisen durch Schwefel- oder Salzsäure in Lösung bringen und das als Rückstand verbliebene Bleisulfat wieder auf Bleisuperoxyd verarbeiten.

Dieses Verfahren scheint bis jetzt keine Anwendung im Grossen gefunden zu haben.

Schliesslich sei noch ein Vorschlag von Vortmann (D. R. P. No. 78236 vom 10. Mai 1894) erwähnt, Kobaltoxyd bzw. Oxydhydrat aus Kobalt und Nickel enthaltenden Lösungen auf elektrometallurgischem Wege zu gewinnen. Leitet man den Strom durch derartige Lösungen, welche frei von Alkalisulfaten und anderen neutralen Salzen der Alkalien sind, so scheiden sich Kobalthydroxydul und Nickelhydroxydul oder basische Kobalt- und Nickelsalze an der Kathode ab. Kehrt man die Richtung des Stromes um, so löst sich das Nickelhydroxydul (bzw. die basischen Nickelsalze) auf, während das Kobalthydroxydul unlöslich bleibt und zu Kobalthydroxyd oxydirt wird. Giebt man dem Strome seine ursprüngliche Richtung wieder, so fällt wieder Nickelhydroxydul mit einer neuen Menge Kobalt aus. Durch Umkehrung der Stromrichtung wird das Nickel

Digitized by Google

wieder in Lösung gebracht. Durch angemessene Wiederholung des Wechsels in der Stromrichtung soll es gelingen, das gesammte Kobalt als Hydroxyd auszufällen, während das Nickel in der Lösung verbleibt. Enthält die Flüssigkeit eine geringe Menge eines Chlorides (etwa 1 % Kochsalz), so wird das Kobalthydroxydul durch die geringe Menge des in der Flüssigkeit vertheilten Chlors bzw. der unterchlorigen Säure sehr rasch höher oxydirt. In diesem Falle ist daher ein häufiger Wechsel der Stromrichtung nicht erforderlich.

Durch mässiges Erwärmen der Flüssigkeit soll die Abscheidung des Kobalts befördert werden. Nach beendigter Abscheidung des Kobalts stellt man den Strom ab und erwärmt die Flüssigkeit auf 60 bis 70°, wodurch die im Kobalthydroxyd noch vorhandenen geringen Mengen von Nickelhydroxyd wieder gelöst werden. Die vom Kobalthydroxyd abfiltrirte Nickellösung ist frei von Kobalt.

Ueber die Ausführung dieses Verfahrens ist bis jetzt nichts bekannt geworden.

Ueber ein Verfahren zur Herstellung von reinem Nickel und reinem Kobalt behufs Bestimmung der Atomgewichte dieser Metalle durch Cl. Winkler finden sich Angaben in der Zeitschr. für anorganische Chemie, Bd. VIII, 1895.

Die Gewinnung von metallischem Kobalt

geschieht durch Reduction des Kobaltoxyds vermittelst kohlenstoffhaltiger Körper und wird ganz in der nämlichen Weise ausgeführt wie die Gewinnung des Nickels durch Reduction des Nickeloxyduls. Es braucht daher hier nur auf die Reduction des Nickeloxyduls Bezug genommen zu werden.

Das geschmolzene kohlenstofffreie Kobalt lässt sich zu Platten giessen, welche sich in der Hitze auswalzen lassen. Bei Zusatz einer geringen Menge Magnesium ($^1/_{10}$ %) gelingt die Herstellung eines dichten und zähen Gusses besser.

Nach einem Patente der Berndorfer Metallwaarenfabrik in Niederösterreich (D. R. P. No. 28989) wird zur Herstellung von schmied- und walzbarem Kobalt das Oxyd zu pulverförmigem Metall reducirt, das letztere mit einer 4procentigen Lösung von Alkalipermanganat angemengt, getrocknet und im Gebläseofen geschmolzen. Man erhält so Kobalt, welches eine geringe Menge Mangan enthält. Das Mangan soll die kohlenstoffhaltigen Gase unschädlich machen, wobei es zum Theil reducirt wird und in das Kobalt übergeht. (Kohlenstoff, welcher in Mengen bis 4% vom Kobalt aufgenommen wird, macht das Metall hart und spröde.)

Digitized by Google

2. Die Herstellung der Smalte.

Die Smalte oder das Blaufarbenglas ist ein hochsilicirtes, durch Kobaltoxydul blau gefärbtes Kaliglas, von welchem je nach der Farbenschattirung und der Feinheit des Korns verschiedene Sorten in den Handel kommen. Dieselbe enthält stets auch eine gewisse Menge Wasserglas. Auch enthält sie noch geringe Mengen von Arsensäure oder Arseniger Säure. Nach Ludwig[1]) wird die Farbe der Smalte durch die Anwesenheit gewisser Metalloxyde in derselben hinsichtlich der Reinheit und Stärke beeinträchtigt. Nach den Untersuchungen desselben erhöht Baryt die Farbe etwas, giebt ihr aber einen indigblauen Ton. Natron, Kalk und Magnesia drücken die Farbe merklich herab und verleihen ihr einen röthlichen Ton. Thonerde beeinträchtigt zwar nicht die Reinheit des Tons, wohl aber die Stärke desselben. Nickeloxydul färbt das Glas, wenn es in geringer Menge anwesend ist, röthlich, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, violett bräunlich, Eisenoxydul bräunlich bis grünlich. Manganoxyd stimmt den Farbenton in das Violette, Kupferoxyd in das Grünliche, Kupferoxydul in das Röthliche. Eisenoxyd, Manganoxydul, Bleioxyd und Wismuthoxyd sind, wenn sie in nicht zu grossen Mengen vorhanden sind, unschädlich. Der Kobaltgehalt der Smalte beträgt, je nach dem Farbenton derselben, 1,95 bis 18%.

Die Smalte wird durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Kobaltoxyd, Quarz und Pottasche in angemessenen Verhältnissen hergestellt.

Das Kobaltoxyd stellt man, soweit es nicht unter Zuhülfenahme des nassen Weges gewonnen worden ist, direct aus den Erzen durch Rösten derselben her. Wenn die zu röstenden Erze Arsen- oder Arsenschwefelverbindungen des Kobalts darstellen, so werden die Röstöfen (Flammöfen oder Muffelöfen) mit Flugstaubkanälen zum Auffangen der bei der Röstung entwickelten Arsenigen Säure verbunden.

Die Röstung ist so zu führen, dass das in den Erzen enthaltene Kobalt in Oxyd übergeführt wird. Enthalten die Erze erhebliche Mengen von Eisen oder Nickel, so lässt man eine gewisse Menge der Arsenmetalle unzersetzt, um die gedachten Metalle beim Schmelzprozess als Speise auszuscheiden. Wird indess die Röstung zu früh unterbrochen, so bleibt auch Kobalt an Arsen gebunden und geht beim Schmelzprozess gleichfalls in die Speise. Ein geringer Kobaltgehalt der Speise ist indess ohne erheblichen Nachtheil, weil in diesem Falle die Gewissheit vorliegt, dass die Smalte nickelfrei ist. Bei einem Eisengehalt der Erze ist auch ein Rückhalt von Arseniger Säure im Röstgut von Vortheil, weil dieselbe beim Schmelzprozess das Eisenoxydul in das weniger schädliche Eisenoxyd überführt.

---

[1]) Erdmann's Journal für pract. Chem. Bd. 51. S. 129.

Digitized by Google

Die Kieselsäure wird in der Gestalt von reinem Quarzmehl angewendet. Zur Herstellung desselben werden die Quarzstücke gebrannt, in Wasser abgeschreckt, um sie für die Zerkleinerung geeignet zu machen, und dann gepocht. Der gepochte Quarz wird schliesslich durch Verwaschen von fremden Bestandtheilen befreit.

Die Pottasche muss rein und calcinirt sein. Sie darf weder Erden noch Natron enthalten, weil diese Körper die Farbe des Kobaltglases beeinträchtigen.

Das Erz, der Quarz und die Pottasche werden in einem bestimmten, durch die Erfahrung festgestellten oder durch vorgängige Proben ermittelten Verhältnisse auf das Innigste gemengt und dann in die Schmelztiegel des Blaufarbenofens eingetragen. Ist in den Erzen nicht hinreichend Arsenige Säure zur Oxydation des Eisenoxyduls vorhanden, so wird dieselbe der Beschickung zugeschlagen.

Die Schmelztiegel oder Häfen sind aus feuerfestem Thon hergestellt und besitzen auf den verschiedenen Werken verschiedene Grösse.

Auf den sächsischen Blaufarbenwerken fasst ein Hafen 50 kg Beschickung und ein Ofen fasst je 8 dieser Häfen.

Die Einrichtung eines Ofens mit 6 Tiegeln oder Häfen ist aus den Figuren 339 und 340 ersichtlich.

Auf der Sohle des kuppelförmigen Heizraums T sind die Häfen tt auf Ziegelsteinen um eine Oeffnung z aufgestellt, aus welcher die Flamme des auf den beiden Rosten E E verbrennenden Brennstoffs emporsteigt.

Dieselbe tritt, nachdem sie die Häfen umspült hat, durch die Oeffnungen m, welche gleichzeitig auch Arbeitsöffnungen sind, aus dem Heizraume heraus. Durch die Oeffnungen v, welche während des Betriebes durch Mauerwerk verschlossen sind, werden die Häfen in den Heizraum eingesetzt bzw. aus demselben herausgeholt. N ist der Aschenfall, H die Hüttensohle.

Beim Schmelzen der Beschickung vereinigen sich Kobaltoxyd, Kieselsäure und das in der Pottasche enthaltene Kali zu einem Glase, der Smalte, während Nickel, Eisen und Kupfer sich mit dem Arsen zu einer Speise vereinigen. Sind die Erze wismuthhaltig, so scheidet sich das Wismuth mit der Speise ab. Ist das Kupfer als Oxyd vorhanden, so giebt es seinen Sauerstoff an die leicht oxydirbaren Metalle ab und geht in die Speise über.

Beim Schmelzen setzt sich die Speise sowie etwa vorhandenes Wismuth auf dem Boden des Hafens ab; darüber befindet sich das Kobaltglas. Während des Schmelzens rührt man die Massen zeitweise um. Am Schlusse lässt man die geschmolzenen Massen eine Zeit lang ruhig stehen, damit die Speise und das Wismuth Gelegenheit haben, sich auf dem Boden des Tiegels abzusetzen. Alsdann wird das Glas mit einer Kelle ausgeschöpft und in kaltes Wasser gegossen, um es geeignet für die Zerkleinerung zu machen.

Digitized by Google

Die Dauer der Schmelzung beträgt je nach der Grösse der Einsätze und der Beschaffenheit der darzustellenden Glassorten 8 bis 16 Stunden.

Die Speise ist wegen ihrer Reinheit ein sehr geeignetes Material für die Nickelgewinnung. Waren die Erze wismuthhaltig, so sind derselben grössere Mengen von Wismuth beigemengt. Zur Gewinnung dieses Me-

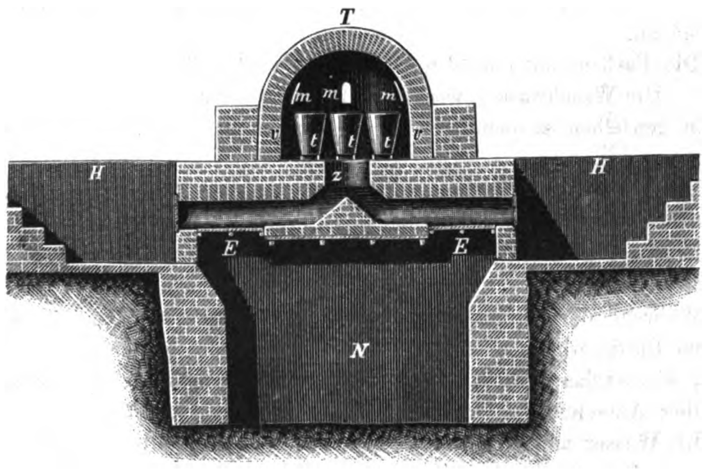


Fig. 339.

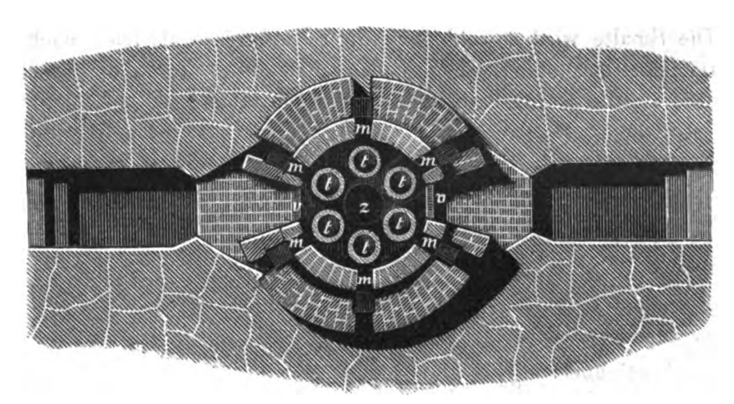


Fig. 340.

talles wird sie vor der Verarbeitung auf Nickel einer Saigerung unterworfen.

Das in Wasser ausgegossene Glas wird gepocht, gesiebt, dann auf Setzmaschinen gesetzt, um mechanisch von demselben eingeschlossene Speisetheilchen zu entfernen, und darauf auf Mühlen nass gemahlen. Die Trübe wird durch eine Reihe von Waschbottichen geleitet, in welchen sich das Glaspulver nach seiner Korngrösse bzw. Feinheit absetzt. In dem ersten Fass setzt sich das gröbere Pulver, das sogen. Streublau ab. (Das-

Digitized by Google

selbe setzt man beim Vermahlen des Glases von derselben Farbenhöhe zu.) Nach dem Absetzen des Streublaus lässt man die Trübe in ein zweites Waschfass ab, in welchem sich die eigentliche Farbe absetzt. Aus diesem Fass lässt man die Flüssigkeit mit den noch in ihr suspendirten Glastheilchen in ein drittes Fass ab, in welchem sie bis zur Klärung stehen bleibt. In diesem dritten Fass setzt sich das feinste Mehl, die sogen. „Eschel“ ab.

Die Farben und Eschel werden einem nochmaligen Verwaschen unterworfen. Die Waschwasser werden in Sümpfe geleitet, in welchen sich die noch in denselben suspendirten festen Theile als sog. „Sumpfeschel“ absetzen.

Die gewaschenen Farben werden in geheizten Räumen, sog. Trockenstuben, oder an freier Luft in den sog. Trockenhäusern getrocknet.

Erst das gewaschene und getrocknete Glas wird mit dem Namen „Smalte“ bezeichnet.

Während der Aufbereitungsarbeiten wird der Smalte ein Theil ihrer löslichen Bestandtheile entzogen, indessen hält sie immer noch 0,75 bis 1,25 % Wasserglas zurück. Bei hohem Gehalte an Wasserglas erhält sie ein trübes Aussehen.

Mit Wasser angemengt, bildet die Smalte eine knetbare Masse. Bleibt sie längere Zeit hindurch mit Wasser in Berührung, so büsst sie ihre Farbe ein und wird graublau bis schmutziggrün.

Die Smalte wird sowohl nach ihrer Korngrösse als auch nach ihrem Kobaltgehalte bezeichnet. Der Kobaltgehalt wird durch die Buchstaben F, M und O, die Korngrösse durch die Buchstaben

C (Couleur, Farbe),
E (Eschel),
B (böhmisch, d. i. ein mittleres Korn von 0,5 bis 1 mm Durchmesser),
H (hoch, d. i. die grobkörnigste Sorte)

angegeben.

S bedeutet ungesiebtes Glas und
G gesiebtes Glas.

So bezeichnet:

F C feine Couleur,
F C B feine böhmische Couleur,
F E feine Eschel,
M C mittelfeine Couleur,
M E mittelfeine Eschel,
O C ordinäre Couleur,
O C B ordinäre böhmische Couleur,
O E ordinäre Eschel.

Dunklere, d. h. kobaltreichere Smalten als F bezeichnet man mit mehreren F. Kobaltärmere Sorten als O C erhalten Zahlen als Exponenten

Digitized by Google

hinter O C, z. B. O C^2, O C^4. Hierdurch wird angedeutet, dass in O C^2 der Kobaltgehalt halb so gross, in O C^4 1/4 so gross ist wie in O C.

Die Zusammensetzung einiger Smaltesorten ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen von Ludwig: 1. ist eine höhere Couleursorte von Modum, 2. ist eine deutsche hohe Eschel, 3. ist eine deutsche grobe blasse Couleur.

	1.	2.	3.
SiO_2	70,86	66,20	72,12
Al_2O_3	0,43	8,64	1,80
FeO	0,24	1,36	1,40
CaO	—	—	1,92
CoO	6,49	6,75	1,95
K_2O	21,41	16,31	20,04
Ni	—	—	Spur
As_2O_3	Spur	—	0,078
CO_2	—	0,25	0,46
H_2O	0,57	0,67	Spur

Unter Zaffer oder Safflor versteht man ein Gemenge von geröstetem Kobalterz und Quarzmehl, welches beim Zusammenschmelzen mit Pottasche blaues Glas liefert. Dasselbe wird als solches in den Handel gebracht.

3. Die Darstellung sonstiger Kobaltverbindungen.

Von sonstigen Kobaltverbindungen sind anzuführen:

Das Kobaltphosphat und Kobaltarseniat, welche unter dem Namen rothes Kobaltoxyd im Handel bekannt sind, die Kobaltbronce, ein Kobaltammoniumphosphat, welches Flitter von metallähnlichem Aussehen darstellt, das Kobaltultramarin oder Thenard'sche Blau, welches ein molekulares Gemenge von verschiedenen Oxyden des Kobalts mit Thonerde darstellt, und das Zinkgrün oder Rinmann'sche Grün oder der grüne Zinnober, eine Zinkoxyd-Kobaltoxydulverbindung.

Das Kobaltultramarin stellt man dar durch Behandlung einer Lösung, welche 3 Theile Thonerde auf 1 Theil Kobaltoxydul enthält, mit Alkalicarbonat, oder durch Glühen eines Gemenges von Alaun und Kobaltsulfat bis zur gänzlichen Entfernung der Schwefelsäure. Auch gewinnt man dasselbe durch Behandlung einer Kobaltnitratlösung mit Kaliumphosphat, Mengen des erhaltenen Niederschlags mit dem dreifachen Volumen frisch niedergeschlagenen Thonerdehydrats (erhalten durch Behandlung einer Alaunlösung mit Natriumcarbonat) und Trocknen und Erhitzen des Gemenges.

Das Rinmann'sche Grün lässt sich herstellen durch Behandeln einer Lösung, welche 1 Theil Kobaltchlorür und 5 Theile Zinkchlorid enthält, mit Kaliumcarbonat, Auswaschen des erhaltenen Niederschlags und

Digitized by Google

Trocknen und Glühen desselben. Eine andere Art der Darstellung besteht im Glühen eines Gemenges von Purpureo-Kobaltchlorid mit Zinkweiss, bis kein dampfförmiges Chlorzink mehr entweicht. Ein ferneres Verfahren besteht in der Behandlung einer Lösung von Zink- und Kobaltsulfat mit Natriumcarbonat, im Auswaschen und Glühen des erhaltenen Niederschlags. Eine weitere Art der Darstellung besteht im Eindampfen einer Lösung der Nitrate von Kobalt und Zink und im Glühen des beim Eindampfen erhaltenen Rückstandes. Auch kann man eine Kobaltnitratlösung mit Zinkoxyd mengen, das Gemenge zur Trockne dampfen und dann glühen.

In allen Fällen darf die Temperatur beim Glühen nicht zu hoch steigen, weil sonst die Masse eine graue Farbe erhält.

Digitized by Google

Platin.

Physikalische Eigenschaften.

Das Platin hat eine nahezu silberweisse Farbe und hakigen Bruch. Es ist in hohem Maasse streckbar und dehnbar. Seine Weichheit kommt der des Kupfers gleich; seine Festigkeit liegt zwischen der des Goldes und Kupfers.

Das specifische Gewicht des Platins beträgt (nach Deville und Debray) bei 17,6° 21,48 bis 21,50 und kann bei einem gewissen Gehalte an Iridium bis 21,8 gehen.

Es krystallisirt in Formen des regulären Systems.

In der Weissglut ist es schweissbar.

Es schmilzt vor dem Knallgasgebläse bei 1775° (Violle), nach älteren Angaben bei 2000°. Mit Kohlenstoff oder Silicium verbunden soll es bei niedrigeren Temperaturen schmelzen.

Die Frage der Flüchtigkeit des Platins in höheren Temperaturen ist noch nicht mit Sicherheit entschieden. Es steht fest, dass es im reinen Zustande vor dem Knallgasgebläse weit über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden kann, ohne dass Verluste durch Verflüchtigung eintreten. Dagegen ist seine Flüchtigkeit nachgewiesen, wenn es mit Silicium oder Kohlenstoff verbunden ist. Ferner ist es flüchtig in Gegenwart von Chlor und Osmium.

Bei schnellem Erkalten soll das geschmolzene Platin in ähnlicher Weise wie das Silber die Eigenschaft des Spratzens zeigen. Nach Heraeus soll das Spratzen nur dann eintreten, wenn Sauerstoff in das geschmolzene Metall eingepresst wird. Nach Aubel liegt die Ursache des Spratzens darin, dass die Oberfläche des geschmolzenen Metalles bei rascher Erkaltung derselben eine Contraction erleidet, wodurch die unter derselben vorhandenen flüssigen Theile unter Sprengung der Decke ausgetrieben werden.

In höherer Temperatur ist das Platin durchlässig für Wasserstoff. Dagegen lässt es Sauerstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf nicht durchdringen. Für Stickstoff ist es nur in geringem Maasse und nur bei Gegenwart von Wasserstoff durchlässig. Das

Digitized by Google

rothglühende Metall hat die Eigenschaft, erhebliche Mengen von Wasserstoff zu absorbiren und dieselben auch nach dem Erkalten zurückzuhalten. Durch Glühen des Metalles im luftleeren Raum lässt sich der Wasserstoff aus demselben entfernen.

Das fein vertheilte Platin (Platinschwamm, Platinmohr) hat die Eigenschaft, Gase (besonders Sauerstoff) auf seiner Oberfläche zu verdichten.

Den Einfluss fremder Beimengungen auf die physikalischen Eigenschaften des Platins anlangend, so wird die Ductilität desselben durch geringe Mengen anderer Platinmetalle (welche die Begleiter des natürlich vorkommenden Platins sind), wie Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium in erheblichem Maasse vermindert. Das Iridium macht andererseits das Platin härter und widerstandsfähiger gegen chemische Agentien. Silicium macht das Platin schon in sehr geringen Mengen ($^1/_{3000}$) spröde und hart.

Die für die Gewinnung des Platins wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.

Das Platin ist bei jeder Temperatur an der Luft unveränderlich.

Im reinen Zustande wird es weder in der Kälte noch in der Hitze von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure angegriffen. Ist es dagegen unrein oder mit andern Metallen legirt, so wird es von Säuren mehr oder weniger angegriffen. Beispielsweise löst es Salpetersäure aus Legirungen mit Silber, Kupfer, Blei, Wismuth und Zink zu Platinnitrat auf. Von Königswasser wird das Platin langsam zu Platinchlorid aufgelöst, bei Anwendung von Druck dagegen erheblich schneller.

Wasserfreies Chlor greift das Platin bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, wohl aber bei höherer Temperatur. Platinschwamm wird schon bei 250° in Chlorür verwandelt.

Wässriges Chlor löst das Platin ebenso wie das Königswasser bei gewöhnlichem Druck langsam, unter erhöhtem Druck dagegen schneller auf. Auch Eisenchlorid soll Platin auflösen.

Mit Chlor bildet das Platin 2 Verbindungen, Platinchlorür, $Pt\,Cl_2$, und Platinchlorid, $Pt\,Cl_4$.

Brom greift das Platin nicht an, wohl aber ein Gemisch von Brom oder Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure.

Bei Luftzutritt wird es durch schmelzende Alkalien oxydirt, ebenso durch Glühen mit Alkalinitraten.

Mit dem Sauerstoff bildet das Platin zwei Oxyde, nämlich $Pt\,O$ und $Pt\,O_2$.

Schwefel verbindet sich mit fein vertheiltem Platin leicht zu Platinmonosulfid ($Pt\,S$) beim Erhitzen beider Körper in einer luftleeren Glas-

Digitized by Google

röhre. Beim Glühen an der Luft zersetzt sich diese Verbindung unter Ausscheidung von Platin. Eine andere Schwefelverbindung des Platins, das Platindisulfid ($Pt S_2$), erhält man beim Schmelzen von Platin mit Schwefel und Alkalien oder beim Schmelzen von Platinsalmiak mit Schwefel. Diese Verbindung löst sich in den Sulfiden der Alkalimetalle.

Silicium verbindet sich mit Platin, wenn man das Metall mit kieselsäurehaltiger Kohle oder auch nur mit Kohle in einem Thontiegel erhitzt. Durch Schmelzen von Platin mit Silicium stellte Winkler die Verbindungen $Pt Si_2$ und $Pt_2 Si$ her. In sehr hoher Temperatur verflüchtigt sich das Silicium aus dem Platin. Die Verbindungen des Siliciums mit Platin sind spröde und hart.

Mit Phosphor verbindet sich das Platin in der Glühhitze.

Aus sämmtlichen Platinsalzen wird das Platin durch Glühen derselben metallisch ausgeschieden. Wird eine Lösung von Platinchlorid mit organischen Stoffen (Alkohol) oder mit Magnesium, Zink, Eisen etc. behandelt, so wird das Platin in der Form eines schwarzen Pulvers (Platinschwarz, Platinmohr) ausgeschieden.

Chlorkalium und Chlorammonium geben mit Lösungen von Platinchlorid gelbe Niederschläge von Kaliumplatinchlorid bzw. Ammoniumplatinchlorid. Durch Glühen derselben wird das Platin als Metall in schwammförmiger Gestalt ausgeschieden. Beim Glühen von Kaliumplatinchlorid bleibt ausser dem Platin noch Chlorkalium zurück.

Das Platin legirt sich mit einer grossen Reihe von Metallen, z. B. mit Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Blei.

Mit Quecksilber legirt sich das dichte Platin in der Kälte nicht. Beim Erhitzen bildet sich nur ein dünner Ueberzug von Quecksilber, welcher sich leicht abwischen lässt. Dagegen legirt sich der Platinschwamm mit dem Quecksilber beim Zusammenreiben beider Körper in der Wärme und beim Zusatz von schwach angesäuertem Wasser.

Da das in der Natur vorkommende Platin stets dicht ist, so lässt sich aus einem Gemenge von Gold und Platin das Gold durch Quecksilber entfernen.

Schmilzt man Platin mit Blei zusammen, so erhält man eine spröde Legirung, aus welcher das Blei durch Abtreiben entfernt werden kann. Wird die Legirung pulverisirt und feuchter kohlensäurehaltiger Luft ausgesetzt, so bildet sich bei einem Ueberschuss von Blei über die Verbindung $Pt + Pb$ hinaus so lange Bleiweiss, bis die gedachte Verbindung zurückbleibt. Die letztere wird durch Kochen mit Mineralsäuren leicht zersetzt. Hiernach ist es möglich, Platin durch Schmelzen mit Blei in dem letzteren Metalle anzusammeln und durch Abtreiben das Blei von dem Platin zu scheiden.

Digitized by Google

Die Platinerze.

Das Platin findet sich in der Natur im gediegenen Zustande und an Arsen gebunden als sog. „Sperrylit“. Für die Platingewinnung kommt nur das gediegene Platin in Betracht. Der Sperrylit, welcher auf den Kupfer- und Nickelerze führenden Magnetkieslagerstätten von Sudbury in Canada vorkommt und die Formel $Pt\,As_2$ besitzen soll, hat nur mineralogisches Interesse.

Das gediegene Platin ist gewöhnlich mit sog. Platinmetallen (Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium) sowie auch mit Eisen und etwas Kupfer legirt. Von Iridium hat man bis 27,8 % und von Eisen bis 19 % im Platin gefunden.

Das Platin findet sich hauptsächlich in Geröll- und Sandablagerungen, welche aus der Zerstörung der ursprünglichen Lagerstätten dieses Metalles hervorgegangen sind. Auf diesen secundären Lagerstätten, den sog. Seifen, findet es sich, ähnlich wie das Gold, in der Gestalt von Körnern und Blättchen, seltener von grossen Stücken. Als Beimengungen sind besonders Serpentin, Quarz, Zirkon, Spinell, Korund, Titan-, Chrom- und Magneteisenstein, Gold und Osmiridum anzuführen. Der grösste bis jetzt in den Seifen des Urals gefundene Platinklumpen, welcher im Demidoff-Museum in St. Petersburg aufbewahrt wird, besitzt ein Gewicht von 9,62 kg.

Als wichtigster Fundort für gediegenes Platin ist Russland anzuführen, welches die weitaus grösste Platinerzeugung von allen Ländern der Erde hat. Das Platin findet sich in diesem Lande am West- und Ostabhange des Urals sowie im Altai. Der platinreichste Bezirk des Urals, welcher an der russischen Platinerzeugung den Löwenantheil hat, ist der von Nischni-Tagilsk am Westabhange des Urals. Am Ostabhange dieses Gebirges findet es sich bei Bogoslowsk, Kuschwinsk, Newjansk und Miask. Weitere Fundorte für Platin sind: Spanien, Irland (Wicklow), Südamerika (Provinzen Choco und Barbacoas der Republik Neu-Granada, Minas Geraes und Matto Grosso in Brasilien), Nordamerika (Britisch-Columbia, Californien, Oregon, Nordcarolina, Canada, Mexico, San Domingo, Haiti), Borneo, Ostindien, Lappland, Australien (Neu-Süd-Wales), Neu-Seeland. Im Rheinsande wurden nach Hopff und Doebereiner 0,0004 % Platin gefunden.

Das platinhaltige Seifengebirge bzw. der platinhaltige Sand wird verwaschen und dann von einem etwaigen Goldgehalte durch Behandlung mit Quecksilber befreit. In diesem Zustande gelangt er zur weiteren Verarbeitung an die Platinfabriken.

Die Zusammensetzung derartig behandelter Platinerze, des sog. Rohplatins, ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich.

Digitized by Google

Russisches Platin aus dem Ural nach Kern[1]).

Bezirk von Nischni-Tagilsk

	I	II	III
Pt	80,87	71,20	89,05
Rh	4,44	1,50	4,60
Ir	0,06	2,40	Spur
Os	Spur	0,05	Spur
Pd	1,30	1,95	2,35
Fe	10,82	13,40	3,40
Cu	2,30	6,70	0,59
Osm.-Ir	0,11	2,65	Spur

Bezirk von Goroblagodat

	I	II	III
Pt	87,50	84,50	80,05
Rh	1,20	2,90	1,05
Ir	0,05	0,90	2,50
Os	0,01	0,06	Spur
Pd	1,05	0,05	2,03
Fe	8,60	7,55	11,04
Cu	0,65	0,60	1,02
Osm-Ir.	1,50	2,80	2,51

Platinerz von Britisch-Columbia nach Hoffmann

	I	II
Pt	78,43	68,19
Ir	1,04	1,21
Os	—	—
Pd	0,09	0,26
Rh	1,70	—
Fe	9,78	7,87
Cu	3,89	3,09
Osm.-Ir	3,77	14,62
Chromit	1,27	1,95

Platinerz von

	Californien nach Deville	Brasilien nach Svanberg	Choco nach Deville und Debray	Borneo von Blekerode
Pt	79,85	55,44	86,20	70,21
Ir	4,20	27,79	0,85	6,13
Os	0,05	—	—	1,15
Pd	1,95	0,49	0,50	1,41

[1]) Chem. Centralblatt 1877 p. 287.

Digitized by Google

	Platinerz von			
	Californien nach Deville	Brasilien nach Svanberg	Choco nach Deville und Debray	Borneo von Blekerode
Ru	—	—	1,40	—
Rh	0,65	6,86	—	0,50
Fe	4,45	4,14	7,80	5,80
Cu	0,75	3,30	0,60	0,34
Au	0,55	—	0,95	3,97
Osm.-Ir	4,95	—	0,95	8,86
Sand				

Ausser im gediegenen Zustande bzw. dem Zustande der Legirung findet sich das Platin in sehr geringen Mengen in Fahlerzen, Zinkblenden, Blei- und Silberzen, in Uranverbindungen und in verschiedenen Gebirgsarten. So fand es Roessler in Mengen von 0,0058 % im Blicksilber von Commern und Mechernich.

Die Gewinnung des Platins.

Der hüttenmännischen Gewinnung des Platins geht eine Anreicherung desselben in den Erzen durch Verwaschen voraus. Sind die Erze goldhaltig, so wird das Gold bei dem Verwaschen gleichzeitig mit dem Platin angereichert. Aus dem goldhaltigen Waschgute scheidet man das Gold mit Hülfe von Quecksilber aus, welches letztere das Gold amalgamirt, das Platin aber nicht angreift. Beispielsweise wird im Bezirke von Nischni-Tagilsk im Ural der verwaschene Platinsand zuerst in einen goldreicheren und einen goldärmeren Theil geschieden. Jeder dieser Theile wird in Schaalen von Holz, Eisen oder Porzellan (in Mengen von 5 bis 13 kg) mit Quecksilber 1/2 Stunde lang zusammengerieben. Nachdem das gebildete Amalgam abgegossen ist, wird das Zusammenreiben mit Quecksilber in gleicher Weise so oft wiederholt, bis das gesammte Gold ausgezogen ist.

Die hüttenmännische Gewinnung des Platins aus den Erzen kann sowohl auf trockenem Wege als auch unter Zuhülfenahme des nassen Weges bewirkt werden. Der trockene Weg liefert indess kein reines Platin, sondern nur Legirungen dieses Metalles mit Iridium und Rhodium. Die Herstellung von reinem Platin lässt sich nur unter Zuhülfenahme des nassen Weges ausführen. Der elektrometallurgische Weg wird zur Ausscheidung der Platinmetalle aus Legirungen derselben mit Gold angewendet.

Grundsätzlich gewinnt man das Platin bis jetzt unter Zuhülfenahme des nassen Weges.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Platins auf trockenem Wege.

Zur Gewinnung des Platins auf trockenem Wege sind zwei Methoden von Deville und Debray angegeben worden[1]). Die eine Methode besteht im Schmelzen der Erze in einem aus Kalk hergestellten Gefässe und in einem wiederholten Umschmelzen des hierbei erhaltenen Königs. Die andere Methode besteht im Schmelzen der Erze mit Bleiglanz und Glätte in einem Flammofen, in dem Abtreiben des hierbei erhaltenen platinhaltigen Bleis und in einem oxydirenden Schmelzen des beim Abtreiben erhaltenen bleihaltigen Platins in einem aus Kalk hergestellten Gefässe.

Das Verschmelzen der Erze in dem Kalkgefässe, dem sog. Deville-schen Ofen, geschieht mit Hülfe der Leuchtgasflamme unter Anwendung eines Sauerstoffgebläses.

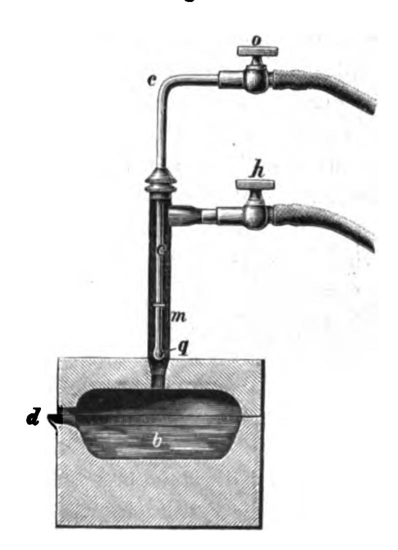


Fig. 341.

Die Einrichtung dieser Schmelzvorrichtung ist aus der Figur 341 ersichtlich. Dieselbe stellt einen aus zwei Hälften bestehenden ausgehöhlten cylindrischen Block von gebranntem Kalk dar. In die Höhlung b wird das Erz durch eine Oeffnung in der oberen Hälfte des Blockes (welche in der Figur nicht sichtbar ist) eingetragen. Diese Oeffnung wird während des Schmelzens durch einen Kalkpfropfen verschlossen. Eine zweite conische Oeffnung q dient zur Einführung des Gasstroms. Der letztere gelangt in diese Oeffnung durch ein Platinrohr m, welches an seinem unteren Ende einen durchlöcherten Knopf besitzt. Dieses Rohr ist mit seinem oberen Ende an ein Kupferrohr c angeschlossen. Durch das Rohr h tritt das Leuchtgas, durch das Rohr o der Sauerstoff ein. Durch die Oeffnung d treten die Verbrennungsgase aus. Dieselbe dient gleichzeitig als Ausgussöffnung für die geschmolzenen Massen. Man hat es durch geeignete Stellung der Hähne an dem das Leuchtgas und an dem den Sauerstoff zuführenden Rohr in der Hand, die Flamme oxydirend oder reducirend zu machen.

Nachdem durch die gedachte Oeffnung eine kleine Portion des vorgewärmten, mit etwas Kalk gemengten Erzes in das Gefäss eingeführt ist,

[1]) Dingler, Bd. 153, S. 38; Bd. 154, S. 130, 199, 287, 383; Bd. 165, S. 198, 205.

Digitized by Google

schmilzt man dasselbe bei oxydirender Flamme ein. Die unedlen Metalle werden hierbei oxydirt und bilden mit den beigemengten Gangarten und dem Kalk eine Schlacke, welche durch das Kalkfutter des Gefässes aufgesogen wird. Die entstehenden flüchtigen Verbindungen sowie staubförmige Körper ziehen mit den Verbrennungsgasen durch die Oeffnung d ab.

Zu den geschmolzenen Massen setzt man dann so lange neues Erz in kleinen Portionen zu, bis der untere Theil des Gefässes mit geschmolzenem Metall angefüllt ist. Alsdann giesst man es aus und schmilzt es in einem zweiten Deville'schen Ofen nochmals bei oxydirender Flamme ein, wobei wiederum ein Theil der unedlen Metalle oxydirt und von dem Kalk aufgenommen wird. Das Umschmelzen wird unter jedesmaliger Anwendung eines neuen Ofens so lange fortgesetzt, bis der Kalk keine Schlacke mehr aufnimmt. Die jedesmalige Anwendung eines neuen Ofens ist durch die beschränkte Aufnahmefähigkeit des Kalks für die Schlacke bedingt. Man erhält schliesslich nicht reines Platin, sondern eine Legirung desselben mit Iridium und Rhodium, welche unter Zuhülfenahme des nassen Weges auf Platin verarbeitet wird.

Die zweite Methode der Platingewinnung von Deville und Debray scheidet aus dem Erze das Platin mit Hülfe von Blei aus, welches Metall sich mit dem Platin legirt, nicht aber mit dem Osmirid.

Zu diesem Zwecke werden gegen 100 kg Platinerz mit einer gleichen Menge Bleiglanz in einem kleinen Flammofen, dessen Heerd aus Mergel oder aus Calciumphosphat besteht und 1 m Länge, 0,15 m mittlere Tiefe und 50 cm Breite besitzt, bei reducirender Flamme eingeschmolzen. Hierbei wird der Bleiglanz durch das in den Erzen enthaltene Eisen unter Bildung von Bleistein und Ausscheidung von Blei zersetzt, welches letztere sich mit dem Platin legirt. Zur Zerlegung des Bleisteins setzt man bei gesteigerter Hitze unter einer Decke eines leicht schmelzbaren Glases 200 kg Bleiglätte zu, wodurch unter Bildung von Schwefliger Säure aus dem Bleistein Blei ausgeschieden wird, welches gleichfalls in die Platin-Bleilegirung übergeht. Das Osmium-Iridium, welches sich mit dem Blei nicht legirt, setzt sich auf dem Boden des Heerdes ab. Nachdem man die bleihaltige Schlacke abgestochen hat, schöpft man die Platinbleilegirung mit Hülfe eines gusseisernen Löffels aus. Den unteren Theil des Bades, welcher das Osmium-Iridium enthält, setzt man bei der Verarbeitung neuer Mengen Erz zu, um ihn anzureichern. Schliesslich giesst man diesen untersten Theil auf eine schwach geneigte Ebene, auf welcher das platinhaltige Blei abfliesst, während das Osmium-Iridium zurückbleibt.

Die Platin-Bleilegirung wird in einem mit einem Gebläse versehenen Treibofen abgetrieben. In dem Maasse, wie das Blei aus derselben entfernt wird, muss die Temperatur gesteigert werden. Es gelingt indess nicht, sie bis zur Entfernung des gesammten Bleis flüssig zu erhalten. Sie erstarrt, wenn sie noch bleihaltig ist.

Digitized by Google

Dieselbe wird nun in dem beschriebenen Deville'schen Ofen geschmolzen, wobei das Blei sowie die sonstigen in ihr enthaltenen flüchtigen Elemente verdampft werden, während die nicht flüchtigen unedlen Metalle oxydirt und verschlackt werden. Rhodium und Iridium bleiben beim Platin zurück. Das Platin wird in mit Platinblech ausgefütterte Formen ausgegossen.

Zum Schmelzen grösserer Mengen von Platin (mehr als 4 kg) dient das in Fig. 342 und 343 abgebildete Gefäss. Dasselbe stellt einen mit Kalk gefütterten Cylinder aus Eisenblech dar, auf welchen der in Fig. 343 abgebildete Deckel gesetzt wird. Durch die in dem letzteren angebrachte

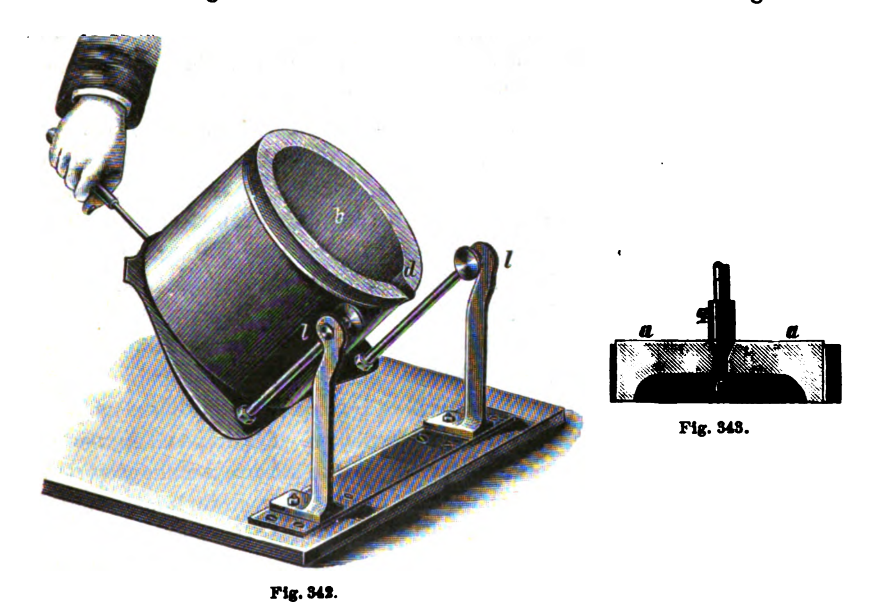


Fig. 342.

Fig. 343.

Oeffnung v wird der Gasstrom eingeführt. Das Gefäss lässt sich zum Zwecke des Ausgiessens des Platins kippen. In demselben verschmolzen Deville und Debray in 42 Minuten 11,5 kg russische Platinmünzen bei einem Verbrauch von 1200 l Sauerstoff.

Der elektrische Schmelzofen von Siemens (Allgem. Hüttenk. S. 256), auf welchen für das Schmelzen von Platin grosse Hoffnungen gesetzt wurden, hat sich nicht bewährt, weil das Platin stets Kohlenstoff aus dem Kohlenpol dieses Ofens aufnahm und dadurch die meisten seiner für die technische Verwendung erforderlichen guten Eigenschaften verlor.

Bis jetzt hat der trockene Weg der Platingewinnung nur ausnahmsweise Anwendung gefunden.

Digitized by Google

1. Die Gewinnung des Platins unter Zuhülfenahme des nassen Weges.

Die Gewinnung des Platins unter Zuhülfenahme des nassen Weges besteht im Wesentlichen darin, das Metall durch Königswasser in Lösung zu bringen, aus der letzteren durch Chlorammonium und Ammoniak das Platin als Ammoniumplatinchlorid auszufällen und durch Glühen dieser Verbindung das Metall auszuscheiden.

Dieses von Wollaston angegebene Verfahren wurde mit geringen Abweichungen früher im Laboratorium des Bergcorps zu St. Petersburg ausgeführt. Die Erze wurden daselbst 8 bis 10 Stunden lang in offenen Schaalen auf einem geheizten Sandbade mit dem 10 bis 15fachen Gewichte Königswasser (hergestellt aus 3 Th. Salzsäure von 25° B. und 1 Th. Salpetersäure von 40° B.) behandelt. Hierdurch wurde das Platin nebst einem Theile der Platinmetalle und den unedlen Metallen in Lösung gebracht, während ausser den sandigen Bestandtheilen hauptsächlich Osmium-Iridium, Rhodium und Ruthenium, sowie geringe Mengen von Iridium und Palladium im Rückstande verblieben. Die Lösung, welche ausser Platin noch Iridium, Rhodium, Palladium, Kupfer, Eisen sowie geringe Mengen von Osmium und Ruthenium enthielt, wurde in Gläsern mit Salmiaklösung behandelt, um das Platin als Platinsalmiak niederzuschlagen. Es war hierbei erforderlich, dass die Lösung einen Ueberschuss von Säure enthielt, um die gleichzeitige Ausfällung des in derselben enthaltenen Iridiums zu verhindern. Der Platinsalmiakniederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und in Platinschaalen geglüht, wodurch er in Platinschwamm verwandelt wurde. Der Platinschwamm wurde zerrieben, gesiebt, in einer Schraubenpresse mit stählernem Stempel zusammengepresst und dann $1^{1}/_{2}$ Tage lang in einem Porzellanofen stark geglüht. Das geglühte Platin wurde zu Barren geschmiedet oder zu Blechen ausgewalzt.

Der erste Theil des Waschwassers, welches man beim Auswaschen des Platinsalmiakniederschlages erhielt, wurde auf $^{1}/_{12}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft, wobei ein platinhaltiger Iridiumsalmiak ausfiel, welcher beim Glühen Platin-Iridium-Legirungen lieferte. Der zweite Theil des Waschwassers wurde vollständig zur Trockne gedampft, geglüht und dann beim Behandeln neuer Mengen Erz mit Königswasser zugesetzt.

Da das bei diesem Verfahren erhaltene Platin nicht frei von Iridium war, so suchte man nach dem Verfahren von Döbereiner iridiumfreies Platin zu erhalten. Nach demselben sollten durch Behandlung der auf 35° B. verdünnten Königswasserlösung mit Kalkwasser bis zur schwach sauren Reaction bei Ausschluss des Lichtes nur die Platinmetalle, nicht aber das Platin selbst ausgefällt werden[1]). Dieses Verfahren ergab aber weder einen

[1]) Liebig's Annalen. Bd. 14. 10. 251.

Digitized by Google

von Platin freien Niederschlag der Platinmetalle, noch ein iridiumfreies Platin.

Schneider will die gleichzeitige Fällung des Iridiums mit dem Platin dadurch vermeiden, dass er das Platinerz mit Königswasser und einem Ueberschusse von Salzsäure behandelt und die erhaltene Lösung bis nahe zur Trockne eindampft. Die letztere soll darauf mit Wasser verdünnt, mit Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und unter Zuführen von Alkohol gekocht werden. Der hierbei entstehende Niederschlag soll in Salzsäure gelöst werden. Aus der erhaltenen Lösung soll durch Salmiak das Platin als reiner Platinsalmiak niedergeschlagen werden. Bei diesem Verfahren sollen Iridium und Rhodium in Sesquichloride übergeführt werden, welche durch Salmiak nicht gefällt werden. Es ist nicht bekannt geworden, inwieweit dieses Verfahren Anwendung gefunden hat.

Heraeus in Hanau[1]) behandelt das Platinerz zur Beschleunigung der Lösung in Glasretorten mit einem Gemisch von 1 Theil Königswasser und 2 Theilen Wasser unter einem Druck von 30 cm Wassersäule, dampft die erhaltene Lösung ein und erhitzt den verbliebenen Rückstand auf 125°, wodurch die Chloride von Palladium und Iridium zu Sesquichloriden reducirt werden. Alsdann wird derselbe durch Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird durch Salmiak reiner Platinsalmiak niedergeschlagen. Der Platinsalmiak wird durch Glühen in Platinschwamm übergeführt, welcher letztere in einem Kalktiegel zusammengeschmolzen wird. Aus der vom Platinsalmiak abfiltrirten Flüssigkeit schlägt sich beim Eindampfen bis zu einem gewissen Grade Iridiumsalmiak nieder. Aus der verbliebenen Flüssigkeit fällt man durch Eisendrehspähne die übrigen Metalle. Aus dem Niederschlage zieht man das überschüssige Eisen durch Salzsäure aus und behandelt denselben dann mit Königswasser, um aus der Lösung durch Chlorammonium neue Mengen von Platin- und Iridiumsalmiak zu fällen.

Aus den Rückständen vom Lösen der Erze und aus den Mutterlaugen gewinnt man Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium.

G. Matthey[2]) stellt aus dem käuflichen rohen Platin dadurch reines Platin her, dass er das erstere mit der sechsfachen Menge Blei zusammenschmilzt und die erhaltene Legirung nach vorgängigem Granuliren derselben mit verdünnter Salpetersäure behandelt, welche letztere Eisen, Blei, Palladium und Rhodium löst, während das Platin mit Iridium und geringen Mengen von Blei, Rhodium und anderen Platinmetallen zurückbleibt. Der Rückstand wird mit Königswasser gekocht, wodurch Platin und Blei gelöst werden, während Iridium im Rückstande verbleibt. Aus der Lösung fällt man das Blei durch Schwefelsäure aus. Die vom Bleisulfat getrennte Flüssigkeit wird zur Ausfällung des Platins als Platinsalmiak mit über-

[1]) Dingl. 190. 118.

[2]) Amtl. Bericht über die Wiener Weltausst. i. J. 1873. Bd. III. 999. Dingl., Bd. 220. S. 95.

[3]) Chem. News 1879. XXXIX. No. 1013. S. 175. B.- u. H. Ztg. 1880 S. 28.

Digitized by Google

schüssigem Salmiak und Kochsalz behandelt. War Rhodium in der Flüssigkeit vorhanden, so ist der Niederschlag nicht rein gelb, sondern rosafarben. Der Niederschlag wird mit Kaliumbisulfat geglüht, wodurch das Rhodium in Rhodium-Kaliumsulfat verwandelt wird, während das Platin metallisch ausgeschieden wird. Das Rhodiumsalz bringt man durch Kochen der Schmelze mit Wasser in Lösung.

Zur Beschleunigung der Ausscheidung des Platins und zur Verminderung des Verbrauchs an Königswasser ist von Hess[1]) und Dullo[2]) vorgeschlagen worden, das Rohplatin mit dem 4 bis 5fachen Gewichte Zink zu schmelzen und die erhaltene Legirung mit Schwefelsäure und dann mit Königswasser zu behandeln.

Wyott[3]) hat ein Verfahren zur Gewinnung von Platinmetallen aus den Rückständen von der Verarbeitung der Platinerze und aus der vom Platinsalmiak abfiltrirten Flüssigkeit angegeben. Bei der Behandlung der Platinerze mit Königswasser werden Platin, Palladium und Rhodium aufgelöst. Aus der Lösung fällt man das Platin durch Chlorammonium als Platinsalmiak. Das in der Lösung verbleibende Palladium schlägt man aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach vorgängiger Neutralisirung derselben durch Soda mit Cyanquecksilber als Palladiumcyanür ($PdCy_2$) nieder. In der Lösung bleibt das Rhodium zurück.

Den beim Behandeln der Erze mit Königswasser erhaltenen Rückstand erhitzt man im Luftstrome, wodurch das Osmium als Ueberosmiumsäure (OsO_4) verflüchtigt wird und das Rhodium sich im heisseren Theile des Zugrohres als Rhodiumoxyd absetzt. Der beim Erhitzen verbliebene Rückstand wird mit Kochsalz gemengt und in einem Chlorstrome erhitzt. Es bildet sich hierbei Natriumiridiumchlorid, welches durch Behandlung der geglühten Masse mit kochendem Wasser in Lösung gebracht wird.

Bei dem Ausfällen von Gold aus der Lösung desselben in Königswasser durch Eisenchlorürlösung, welches Verfahren bei der Goldscheidung angewendet wird (s. Bd. I. S. 887 und 888), verbleibt eine aus Eisenchlorid bestehende Flüssigkeit, welche neben fein vertheiltem Golde in manchen Fällen auch Platin, Palladium und Chlorsilber in feiner Zertheilung sowie Iridium, Ruthenium, Rhodium, Selen und verschiedene unedle Metalle gelöst enthält.

Aus dieser Flüssigkeit werden auf der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. Platin und Platinmetalle nach dem nachstehenden Verfahren gewonnen[4]).

Um das Eisenchlorid in Eisenchlorür überzuführen und dasselbe dadurch von Neuem als Fällungsmittel für Gold geeignet zu machen, wird in die Flüssigkeit Eisen in der Gestalt von Knopfblech eingelegt. Das

---

[1]) Erdm. Journ. Bd. 40. S. 498.

[2]) Erdm. Journ. Bd. 78. S. 369.

[3]) Engin. and Min. Journ. 44, S. 273.

[4]) Dingl. Journ. 224. S. 414.

Digitized by Google

Eisen fällt gleichzeitig die gedachten Metalle und das Selen in Gestalt eines schwarzen Schlammes, welcher zeitweise aus den Reductionsgefässen (grossen thönernen Töpfen) herausgenommen wird. Nachdem man die gröberen Eisentheile aus dem Schlamme ausgesiebt hat, wird derselbe zur Entfernung von Eisen und Kupfer mit Eisenchlorid digerirt und dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Darauf wird er getrocknet und mit Soda und Kohle geschmolzen. Es bildet sich hierbei ein Metallkönig und eine das Selen enthaltende Schlacke, welche letztere gesammelt und auf Selen verarbeitet wird. Der Metallkönig wird nach vorgängigem Umschmelzen und Granuliren in Glaskolben mit überschüssige Salzsäure enthaltendem Königswasser digerirt, um den grössten Theil des noch in demselben vorhandenen Kupfers zu entfernen. Hierbei ist es erforderlich, nur eine beschränkte Menge des gedachten Lösungsmittels anzuwenden, weil sonst das Kupfer und die gesammten Edelmetalle aufgelöst werden würden und das Kupfer die Ausfällung des Platins und Palladiums erschweren würde. Die in Lösung gegangenen Edelmetalle werden durch das noch in den Granalien befindliche metallische Kupfer oder durch zugesetzte Kupferdrähte wieder ausgeschieden. Die Lösung enthält schliesslich neben etwas Kupferchlorid hauptsächlich Kupferchlorür, welches von der überschüssigen Salzsäure in Lösung erhalten wird. Nachdem durch diese nöthigenfalls zu wiederholende Operation der Metallschwamm vom grössten Theile seines Kupfers befreit worden ist, wird er mit Königswasser gekocht, wodurch die Metalle in Lösung gebracht werden. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wird das Antimon aus derselben als Oxychlorid ausgeschieden. Nachdem die verdünnte Lösung durch Abdampfen eines Theiles Wasser wieder auf ihre frühere Concentration gebracht worden ist, wird das Gold aus derselben durch den elektrischen Strom ausgeschieden. (Eine Ausfällung des Goldes durch Eisenchlorür würde wieder Eisen in die Lösung bringen.) Alsdann wird das Platin durch Chlorammonium als Platinsalmiak ausgefällt, welcher durch Glühen in Platinschwamm mit nur 0,005 % Verunreinigungen verwandelt wird. Die vom Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird wegen ihres Gehaltes an Chlorammonium zum Ausfällen weiterer Mengen von Platinsalmiak benutzt, wobei sich Iridium und Palladium in der Flüssigkeit anreichern. Die letztere wird bei hinreichendem Gehalte an diesen Metallen bis zum Auskrystallisiren von Iridiumsalmiak eingedampft, worauf aus der verbliebenen Mutterlauge das Palladium durch Ammoniak und Salzsäure als Palladiumsalmiak ausgefällt wird.

Die Zusammensetzung des Platins ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen[1]):

[1]) The Mineral Industry 1892 p. 384.

Digitized by Google

	I	II	III
Pt	99,29	99,9	99,9
Ir	0,32	—	—
Rd	0,13	0,01	—
Pd	—	—	—
Ru	0,04	—	—
Fe	0,06	—	0,001
Cu	0,07	—	—
As	—	0,01	—

Der Ursprung von I ist unbekannt; II stammt aus der Fabrik von Johnson, Matthey & Co. in London und III aus der Fabrik von Heraeus in Hanau.

Die Gewinnung des Platins auf elektrometallurgischem Wege.

Auf elektrometallurgischem Wege scheidet man Platin und Platinmetalle aus Legirungen dieser Metalle mit Gold ab. Auch lässt sich Platin von Iridium und Rhodium mit Hülfe des Stromes bei Anwendung einer verhältnissmässig geringen Stromdichte unter Benutzung von saurer Platinchloridlösung als Elektrolyt trennen. Im Uebrigen lässt sich das Platin aus den meisten seiner Verbindungen leicht durch blosses Erhitzen ausscheiden, so dass der elektrometallurgische Weg in diesen Fällen zwecklos erscheint. Die Scheidung von Gold- und Platinmetallen wird auf der norddeutschen Affinerie in Hamburg in grösserem Maassstabe ausgeführt. Bei diesem geheim gehaltenen Verfahren dienen als Anoden die in die Form von Blechen gebrachten Goldplatinmetalllegirungen. Als Kathoden benutzt man Goldbleche und als Elektrolyt eine neutrale Goldchloridlösung. An der Kathode schlägt sich chemisch reines Gold nieder, während die bei der Auflösung der Anode zurückbleibenden Platinmetalle als schwarzer Schlamm zu Boden fallen. Ueber die nähere Zusammensetzung der Legirung, Stromdichte und Stromspannung sind Nachrichten nicht bekannt geworden.

Digitized by Google

Aluminium.

Physikalische Eigenschaften.

Das Aluminium besitzt eine zinnweisse Farbe und einen starken Glanz. Bei der Bearbeitung sowie bei einem geringen Gehalte an Silicium erhält die Farbe einen bläulichen Schein. Grössere Mengen von Silicium lassen die Farbe grau erscheinen.

Der Bruch des gegossenen Aluminiums ist grobfaserig und unregelmässig körnig, während er bei dem geschmiedeten und gewalzten Metalle sehnig oder feinkörnig ist und einen lebhaften Seidenglanz zeigt.

Nach Deville krystallisirt das Aluminium bei langsamem Erkalten in regulären Octaëdern. Nach Rose sollen die Krystalle nicht dem regulären Systeme angehören.

Das spec. Gew. des Aluminiums ist bei Weitem geringer als das aller übrigen im Verkehr eine Rolle spielenden Metalle. Dasselbe beträgt beim gegossenen Metalle (bei 22°) *2,64*, beim gezogenen Metalle (gleichfalls bei 22°) *2,70*.

Das Aluminium besitzt die Weichheit des Silbers, schmiert aber wie Blei und Zinn beim Feilen, Drehen und Hobeln. Dabei ist es so zähe, dass es sich wie das Silber zu den feinsten Blättern und Drähten verarbeiten lässt.

Das Aluminium ist sowohl in der Kälte als auch in der Wärme sehr gut schmiedbar. So ist es möglich, einen Aluminiumstab von dem Querschnitt 80 in der Kälte bis auf den Querschnitt 1 auszuschmieden, ohne dass er Kantenrisse erhält. Dagegen wird durch das Schmieden und Strecken in der Kälte die Geschmeidigkeit des Metalles unter gleichzeitiger Erhöhung seiner Härte vermindert. Soll das Metall beim Strecken und Schmieden geschmeidig bleiben, so muss es angewärmt werden. Das Schmieden und Walzen wird nur dann in der Kälte vorgenommen, wenn das Metall besondere Festigkeit und Härte erhalten soll.

Das Aluminium besitzt eine bedeutende Festigkeit, welche indess durch Anwärmen stark vermindert wird. Während die Zugfestigkeit des gegossenen Aluminiums der des gewöhnlichen Gusseisens gleichkommt (10 bis 12 kg auf den qmm bei 3 % Dehnung), ist die des kaltgewalzten oder


Digitized by Google

geschmiedeten Metalls gleich der Zugfestigkeit der gegossenen Geschützbronce und grösser als die des warm gewalzten Kupfers. Bauschinger in München ermittelte die Zugfestigkeit von kalt gepresstem und gehämmertem Aluminium bei einer Verminderung des Querschnittes von 12,9 : 1 zu 26,7 kg auf den qmm.

Die Abnahme der Festigkeit des Metalles mit zunehmender Temperatur ist nach den Ermittelungen von André le Chatelier die nachstehende[1]):

Temperatur	15°	100°	200°	300°	400°	460°
Zugfestigkeit in kg pro qmm	18,7	15,2	10,08	5,76	2,4	1,6

Das Aluminium zeichnet sich durch einen hellen Klang aus.

Die Leitungsfähigkeit desselben für den elektrischen Strom ist 59, wenn die des reinen Kupfers 100 beträgt.

Seine spec. Wärme beträgt 0,202.

Sein Schmelzpunkt liegt in der Rothglut zwischen 600° und 700°. In hoher Temperatur verdampft es. Die Temperatur, bei welcher es sich verflüchtigt, ist noch nicht genau ermittelt. In Folge seiner hohen spec. Wärme erfordert es zur Verflüssigung eine grosse Menge von Wärme und Zeit; aus dem nämlichen Grunde sowie wegen seiner hohen latenten Schmelzwärme bedarf es längerer Zeit zur Abkühlung und zum Erstarren. So sind nach Deville mehrere Stunden erforderlich, bis das in kleine Barren gegossene Metall sich soweit abgekühlt hat, dass man es in die Hand nehmen kann. Beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand tritt eine Verminderung des Volumens des Metalles ein. Das Schwindmaass beträgt 1,8 % des ursprünglichen Volumens.

Das Aluminium lässt sich leicht mit Gold und Silber plattiren. Eisen, Kupfer und Messing setzen der Plattirung dagegen grosse Schwierigkeiten entgegen.

Den Einfluss fremder Beimengungen auf die Eigenschaften des Aluminiums anlangend, so ist hervorzuheben, dass Silicium bei einem Gehalt von 1 bis 2 % das Metall in der Kälte noch ziemlich weich und zähe lässt, dagegen die Schmiedbarkeit desselben in der Wärme beeinträchtigt. Bei einem Gehalte von über 2 % an diesem Elemente wird es spröde und brüchig.

Kohlenstoff soll dem Aluminium schon in geringen Mengen seine guten Eigenschaften nehmen[2]).

Eisen in grösserer Menge macht das Aluminium hart und brüchig. Aluminium mit 10 % Eisen ist so spröde, wie das natürliche Schwefelantimon.

Nickel in grösserer Menge macht das Aluminium brüchig. Bei einem Gehalte von 3 % Nickel ist das Aluminium noch leicht zu bearbeiten, aber härter und elastischer als reines Aluminium.

---

[1]) Dammer, Chem. Technologie Bd. II, S. 204.

[2]) Borchers, Elektrometallurgie S. 98.


Digitized by Google

Zink in grösserer Menge macht das Aluminium hart und spröde. Aluminium mit 3 % Zink ist etwas härter als das reine Aluminium, aber noch sehr dehnbar. Bei einem Gehalte von mehr als 3 % Zink wird das Aluminium spröde.

Wismuth macht das Aluminium spröde. Schon bei $^1/_{1000}$ Wismuthgehalt erhält das Metall trotz wiederholten Ausglühens beim Hämmern Kantenrisse.

Kupfer in grösserer Menge macht das Aluminium spröde. Aluminium mit 5 % Kupfer lässt sich noch verarbeiten. Bei 10 % Kupfergehalt dagegen ist das Aluminium so spröde wie Glas. Aluminiumhaltiges Kupfer dagegen ist in der Kälte und Wärme walzbar, elastisch und hart.

Die für die Gewinnung des Aluminiums wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das compacte Aluminium weder an trockener noch an feuchter Luft. Beim Schmelzen oxydirt es sich nur sehr wenig. Es überzieht sich in diesem Falle mit einer sehr dünnen Haut von Thonerde, welche eine weitere Oxydation verhindert. Im Zustande sehr feiner Vertheilung und in Blattform dagegen ist das Aluminium leicht oxydirbar und verbrennt, über einer Gasflamme erhitzt, mit blendender Flamme zu Thonerde. Bei dunkler Rothglut lässt es sich mit Salpeter schmelzen, ohne oxydirt zu werden, bei stärkerer Hitze bildet sich Kaliumaluminat. Bei starker Weissglut verbrennt es oberflächlich zu Thonerde, aber auch hier wird die Verbrennung bald durch die Bildung einer dichten Schicht von Thonerde beschränkt.

Im geschmolzenen Zustande zerlegt es die Oxyde vieler Elemente, z. B. die des Eisens, Bleis, Kupfers, Kohlenstoffs, Siliciums, Bors unter Bildung von Thonerde. Das im Ueberschusse verbleibende Aluminium verbindet sich mit den ausgeschiedenen Elementen. Da die Thonerde in Metallen unlöslich ist und ein etwaiger Ueberschuss an Aluminium denselben nicht schadet, so ist das Aluminium ein gutes Raffinirmittel für Oxyde enthaltende Metalle, und den übrigen als Raffinirmittel angewendeten Elementen (Silicium, Phosphor, Mangan, Magnesium und Natrium) überlegen.

Durch Wasser wird das compacte Aluminium weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Kochhitze angegriffen. Von Wasserdampf wird es in der Rothglut nicht merklich und in der Weissglut nur oberflächlich und schwach angegriffen. Das Blattaluminium wird durch mehrstündiges Kochen mit reinem Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff in Thonerde verwandelt.

Digitized by Google

Bei Einwirkung von lufthaltigem Wasser auf Aluminium sollen sich nach J. Mylius und F. Rose kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bilden, welche durch Oxydation des Metalles wieder verschwinden. (Zeitschrift f. Instrum. 1893 S. 77.)

Mit Schwefel verbindet es sich erst in hoher Temperatur zu Schwefelaluminium (Al_2S_3), während Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung auf dasselbe ist. Hierdurch unterscheidet sich das Aluminium vortheilhaft von dem Silber, welches durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelsilber geschwärzt wird.

Chlor, Brom, Jod, Bor und Silicium verbinden sich leicht mit dem Aluminium.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Aluminium fast gar nicht angegriffen, während es von erhitzter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird.

Salpetersäure greift das Aluminium in der Kälte weder im verdünnten noch im concentrirten Zustande an. Von kochender concentrirter Salpetersäure wird es langsam aufgelöst.

Salzsäure löst das Aluminium um so leichter auf, je concentrirter sie ist. Sie bildet daher das beste Lösungsmittel für das Metall.

Kali- und Natronlauge lösen das Metall unter Entwicklung von Wasserstoff energisch auf, wobei sich Kalium- bzw. Natriumaluminat bildet. Schmelzende Alkalien, welche nicht über 1 Aequivalent Wasser enthalten, greifen das Aluminium nicht an.

Wässriges Ammoniak greift das Metall nur schwach an, verdünntes gasförmiges Ammoniak gar nicht.

Kalkwasser verhält sich gegen Aluminium ähnlich wie Kali- und Natronlauge.

Organische Säuren greifen das Aluminium in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen nur sehr schwach an.

In einem Strome von Chlorgas verbindet sich Aluminium in fein vertheiltem Zustande unter Feuererscheinung mit dem Chlor zu Chloraluminium.

Durch wässrige Lösungen der Carbonate, Phosphate, Silicate, Borate und Sulfide der Alkalimetalle wird das Metall angegriffen.

Eine Lösung von Aluminiumchlorid wirkt energisch auf das Metall ein unter Bildung von basischen Chloriden desselben. Eine mit Kochsalzlösung versetzte Alaunlösung löst das Metall unter Entwicklung von Wasserstoff und gleichzeitiger Bildung von basischen Chloriden des Aluminiums auf.

Aus Lösungen von schwefelsauren Salzen scheidet das Aluminium keine elektronegativen Metalle aus, aus salpetersauren Lösungen der gedachten Metalle nur sehr langsam und unvollkommen, dagegen rasch und vollkommen aus salzsauren Lösungen derselben (Silber, Kupfer, Quecksilber, Blei, Thallium).

Digitized by Google

Aus alkalischen Lösungen der Metalle scheidet das Aluminium Silber, Blei und Zink aus.

Von den bei Schmelzverfahren angewendeten Flussmitteln wirken Carbonate und Sulfate der Alkalien sowie Silicate und Borate besonders schädlich auf das Aluminium ein. Die Carbonate und Sulfate der Alkalien oxydiren das Aluminium sofort. Aus den Silicaten und Boraten wird durch das Aluminium Silicium bzw. Bor ausgeschieden. Das Silicium verbindet sich in allen Verhältnissen mit dem Aluminium und wird daher, falls ein Ueberschuss davon vorhanden ist, von demselben aufgenommen. Bei der Herstellung des Aluminiums dürfen daher Silicate und Borate nicht anwesend sein. Auch die Halogenverbindungen des Aluminiums greifen das letztere an. Die am wenigsten schädlichen Flussmittel sind Kochsalz und Fluorcalcium.

Am besten ist es daher, das Aluminium ohne Flussmittel umzuschmelzen.

Aluminiumoxyd oder Thonerde, Al_2O_3, findet sich in der Natur als Korund, Saphir und Smirgel. Künstlich erhält man die Thonerde durch Erhitzen von Thonerdehydrat in Gestalt eines amorphen weissen Pulvers, welches in Wasser unlöslich, in Säuren schwerlöslich ist. Auch durch Glühen von Thonerdesulfat und Ammoniakalaun erhält man sie in dieser Form. Sie schmilzt in sehr hoher Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Durch den elektrischen Strom wird dieselbe in Aluminium und Sauerstoff zerlegt. Durch Kohlenstoff wird sie in sehr hoher (durch den elektrischen Strom erzeugter) Temperatur zu Aluminium reducirt. Manchen Basen (Alkalien und Erdalkalien) gegenüber spielt die Thonerde die Rolle einer Säure und bildet mit denselben die sogen. Aluminate. Das bekannteste Aluminat ist das Natriumaluminat, $Al_2(ONa)_6$.

Mit Wasser bildet die Thonerde verschiedene Hydroxyde von der Zusammensetzung $Al_2O_2(HO)_2$ bis $Al_2(HO)_6$.

Diese Hydroxyde finden sich in der Natur als Diaspor, Bauxit, Hydrargillit. Künstlich erhält man Aluminiumhydroxyd durch Ausfällen desselben aus Alkalialuminaten mit Kohlensäure. Aus dem Natriumaluminat erhält man es nach der Gleichung:

$$Al_2(ONa)_6 + 3\,H_2O + 3\,CO_2 = Al_2(OH)_6 + 3\,Na_2CO_3.$$

Dasselbe stellt ein lockeres, weisses, in Säuren lösliches Pulver dar. Gegenüber den Oxyden der Alkali- und Erdkalkalimetalle spielt es die Rolle einer Säure.

Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, erhält man durch Verbrennen von Aluminium in einer Chloratmosphäre. Nach dem Verfahren von Oerstedt erhält man es durch Glühen eines innigen Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorstrome ($Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 = Al_2Cl_6 + 3\,CO$). Durch Auflösen von Thonerdehydrat in Salzsäure und Eindampfen der erhaltenen Lösung lässt sich das wasserfreie Chloraluminium nicht herstellen, da dasselbe hierbei in Thonerde und Salzsäure zerfällt. Das Chloraluminium ist

Digitized by Google

farblos, stösst an der Luft Dämpfe aus und zieht Feuchtigkeit aus derselben an. In höherer Temperatur (unter der Schmelzhitze desselben) lässt es sich leicht verflüchtigen. Lässt man Dämpfe von Chloraluminium in einer Sauerstoffatmosphäre auf zur Rothglut erhitztes Aluminium einwirken, so bildet sich Aluminiumoxychlorid. Lässt man Dämpfe von Aluminiumchlorid bei Ausschluss der Luft in einer auf 1300° erhitzten Röhre auf Aluminium einwirken, so schlagen sich an den kälteren Stellen derselben kleine Tropfen von Metall nieder (Troost und Hautefeuille). Die Ursache hiervon findet man in der Bildung eines flüchtigen Subchlorürs des Aluminiums und in der nachfolgenden Zersetzung dieses Salzes.

Durch den elektrischen Strom lässt sich aus dem Chloraluminium wegen seiner Flüchtigkeit vor dem Schmelzen nicht gut Aluminium ausscheiden. Wohl aber gelingt die Zerlegung des Chloraluminiums durch den Strom, wenn es mit Natriumchlorid zu dem leichtschmelzbaren Doppelchlorid: Aluminiumnatriumchlorid verbunden ist. Dieses Doppelsalz diente früher zur Herstellung des Aluminiums.

Aluminiumfluorid erhält man nach Grabau durch Umsetzung von Kryolith (Al_2Fl_6 6 NaFl) mit Aluminiumsulfatlösungen, wobei sich gleichzeitig Natriumsulfat bildet. Dasselbe stellt ein weisses in Wasser unlösliches Pulver dar.

Dasselbe wird in der Rothglut durch Natrium derartig zersetzt, dass das Aluminium unter Bildung von Fluornatrium-Fluoraluminium (künstlichem Kryolith) metallisch ausgeschieden wird. Auf diesen Reactionen beruht ein Verfahren von Grabau zur Gewinnung des Aluminiums.

Kohlenstoffaluminium. Man war früher der Ansicht, dass Kohlenstoff vom Aluminium nicht aufgenommen würde.

Moissan[1]) ist es in der neuesten Zeit gelungen, ein Aluminiumcarbid von der Zusammensetzung C_3Al_4 durch Erhitzen von Aluminium und Kohle mit Hülfe des elektrischen Stromes in einer Wasserstoffatmosphäre in der Gestalt von gelben durchscheinenden Krystallen herzustellen. Nach Borchers[2]) erhält man beim Erhitzen von Thonerde und Kohle mit Hülfe des elektrischen Stromes eine graue, zusammengesinterte, spröde, leicht zerbröckelnde Masse, welche aus Aluminium, Aluminiumcarbiden, Kohlenstoff und verschiedenen durch die Reductionskohle eingeführten Verunreinigungen besteht.

Nach demselben genügen geringe Mengen von Kohlenstoff, um dem Aluminium jeden Werth für technische Zwecke zu nehmen.

Die Salze, in welchen die Thonerde als Base enthalten ist, leiten sich von dem Aluminiumoxyd, Al_2O_3, ab.

Aus den wässrigen Lösungen derselben lässt sich das Aluminium

---

[1]) Zeitschr. für Elektrotechnik und Elektrochemie 1894 Heft 6. — Comptes rend. t. CXIX 1894, fasc. 1 pag 16.

[2]) Elektrometallurgie S. 98.

Digitized by Google

durch andere Metalle nicht ausscheiden. Auch durch den elektrischen Strom ist die Ausscheidung bis jetzt noch nicht gelungen. Man erhält bei der Elektrolyse dieser Lösungen stets Hydroxyde, aber kein metallisches Aluminium.

Siliciumaluminium erhält man durch Schmelzen von Aluminium mit Silicaten. Man kann auf diese Weise Verbindungen beider Elemente gewinnen, welche bis 70 % Silicium enthalten. Ein Theil des Siliciums ist in dem Aluminium aufgelöst, während ein anderer Theil desselben dem Metall mechanisch beigemengt ist, wie Graphit dem Roheisen. Beim Behandeln von Siliciumaluminium mit Salzsäure verflüchtigt sich ein Theil des Siliciums als Siliciumwasserstoff; ein anderer Theil desselben geht als Kieselsäure in Lösung und ein dritter Theil bleibt als schwarzes Pulver zurück.

Legirungen des Aluminiums.

Das Aluminium legirt sich mit den meisten Metallen.

Mit Kalium und Natrium geht es sehr leicht Verbindungen ein. Schon bei einem Gehalte von 2 % Natrium zersetzt die Legirung das Wasser.

Auch mit Calcium und Magnesium legirt es sich.

Mit Eisen verbindet sich das Aluminium in allen Verhältnissen. Dasselbe scheidet ähnlich wie das Silicium Kohlenstoff aus dem Eisen aus. Die Legirung ist sehr hart und spröde. In geringen Mengen dem Eisen zugesetzt, macht es dasselbe flüssiger und steigert seine Festigkeit, Härte und Zähigkeit.

Mit Nickel und Kobalt lässt es sich gleichfalls legiren. Die Legirungen mit Nickel sind spröde. Erst bei einem Nickelgehalte der Legirung von 3 % lässt sich dieselbe leicht bearbeiten und ist dabei härter und elastischer als reines Aluminium.

Mit Zink vereinigt sich das Aluminium leicht. Bei einem Zinkgehalte der Legirung von mehr als 3 % wird dieselbe spröde. Man verwendet Legirungen des Zinks und Aluminiums (mit einer gewissen Menge Kupfer) zum Löthen des Aluminiums.

Mit Zinn legirt sich das Aluminium gleichfalls. Auch diese Legirungen benutzt man zum Löthen des Aluminiums.

Blei und Antimon verbinden sich nur sehr unvollkommen mit dem Aluminium.

Wismuth legirt sich leicht mit demselben zu spröden Massen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch oxydirt werden.

Mit Kupfer legirt sich das Aluminium in allen Verhältnissen. Während geringe Mengen von Kupfer die guten Eigenschaften des Aluminiums herabziehen und beispielsweise ein Zusatz von 10 % Kupfer das Aluminium so spröde wie Glas macht, werden die Eigenschaften des Kupfers durch einen verhältnissmässig geringen Zusatz von Aluminium verbessert. Die Legirungen des Kupfers mit dem Aluminium bis zu einem

Digitized by Google

Gehalte von 10 % Aluminium zeichnen sich durch grosse Härte, Festigkeit und Zähigkeit aus und finden unter dem Namen Aluminiumbronze die mannigfaltigste technische Verwendung in Fällen, in welchen von dem Materiale grosse Festigkeit, Härte und Zähigkeit verlangt wird. In diesen Fällen treten sie in Wettbewerb mit Rothguss, Phosphorbronze, Manganbronze, Deltametall und Stahl.

Uebersteigt der Aluminiumgehalt der Legirung 10 %, so wird sie spröde. Von 10 % Aluminiumgehalt abwärts nimmt die Zähigkeit schnell zu. Bei gegossener Aluminiumbronze mit 5 % Aluminium beträgt die Bruchdehnung 64 % (a. d. dm) bei 40 kg Zugfestigkeit (a. d. qmm). Durch einen Zusatz von Silicium lässt sich die Zugfestigkeit auf 80 kg erhöhen, während die Bruchdehnung auf 1 % zurückgeht.

Die Farbe der Bronze ist bei mehr als 20 % Aluminiumgehalt bläulich weiss, von 20 bis 15 % rein weiss; bei niedrigerem Gehalt an Aluminium geht sie in das Gelbe über; bei 5 % Aluminium erscheint sie goldgelb; bei 3 % ist sie die des rothen Goldes.

Der Schmelzpunkt der Bronze mit 10 % Aluminium, welche vortreffliche Güsse liefert, liegt bei 950°.

Auch auf die Eigenschaften des Messings übt ein mässiger Zusatz von Aluminium (1 bis 2 %) einen sehr günstigen Einfluss aus, indem er dasselbe dünnflüssiger macht und die Festigkeit und Zähigkeit desselben erhöht.

Mit Quecksilber legirt sich das Aluminium direct nicht, wahrscheinlich weil die Aufnahme des Quecksilbers durch eine schwache Schicht von Oxyd auf der Oberfläche des Metalles verhindert wird. Dagegen tritt eine Vereinigung mit dem Quecksilber ein, wenn das Aluminium bei der Elektrolyse von Salzen des Quecksilbers die Kathode bildet, ferner wenn das Metall mit Aetzkali befeuchtet wird oder wenn die Oberfläche desselben unter Quecksilber geschabt wird.

Es verliert im Zustande des Amalgams seinen Glanz und verwandelt sich an der Luft unter Wärmeentwicklung in Thonerde.

Die Legirung des Aluminiums mit Silber ist bei gleichen Theilen beider Metalle so hart wie Bronze.

Gold erhält bei einem Zusatze von 1 % Aluminium eine grüne Farbe. Bei einem Gehalte von 10 % Aluminium ist es spröde.

Das Material für die Gewinnung des Aluminiums.

Obwohl das Aluminium nach dem Sauerstoff und Silicium das am meisten verbreitete Element auf der Erde ist, so sind es bis jetzt doch nur wenige Mineralien, welche für die Gewinnung desselben geeignet sind.

Die verbreitetsten Mineralien — Thon, Feldspath, Glimmer, Kaolin — sowie die Gebirgsarten, welche diese Mineralien als Bestandtheile ent-

Digitized by Google

halten, hat man bis jetzt noch nicht zur Herstellung des Aluminiums verwenden können.

Es sind nur der Bauxit, der Kryolith und Aluminiumsulfat enthaltende Gesteine, welche die Aluminiumerze darstellen. Der Korund ist bisher nur zur Darstellung von Aluminiumlegirungen benutzt worden.

Der Bauxit ist ein Gemenge von Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat und wurde zuerst in der Gemeinde Baux bei Arles in der Provence gefunden. Später fand man ihn auch an anderen Orten im südlichen Frankreich. Derselbe findet sich in den Departements Var und Bouches du Rhône in einer Länge von 150 km in Lagern, deren Mächtigkeit stellenweise 20 bis 30 m beträgt[1]). Ausserdem hat man Lager desselben in Krain, Hessen-Nassau, Irland, Calabrien, am Senegal, in Georgia und Alabama aufgefunden.

Die Zusammensetzung verschiedener Arten von französischem Bauxit ist aus den nachstehenden Analysen ersichtlich[2]). No. I stammt aus Villeveyrac (Hérault), II aus Nas de Gilles bei Baux, III aus Paradou bei Baux, IV ist ein kieseliger Bauxit von Villeveyrac, V ein kieseliger Bauxit von Baux.

	I	II	III	IV	V
Thonerde	78,10	57,6	—	43,20	58,1
Thonerde mit Titansäure	—	—	18	—	—
Eisenoxyd	1,02	25,3	60	7,25	3,8
Kieselsäure	5,78	5,9	4	34,40	24,9
Wasser	15,10	—	—	15,15	14,2
Wasser und Calciumcarbonat	—	11,2	18	—	—

Ein deutscher Bauxit von Mühlbach bei Hadamar in Hessen-Nassau zeigte die nachstehende Zusammensetzung:

Thonerde	55,610
Eisenoxyd	7,170
Kieselsäure	4,417
Kalk	0,386
Magnesia	Spur
Wasser und Glühverlust	32,330

3 Sorten des Minerals von Feistritz in Krain (Wocheinit genannt) waren nach G. Schnitzer zusammengesetzt wie folgt:

	brauner Wocheinit	gelber Wocheinit	weisser Wocheinit
Thonerde	44,4	54,1	64,6
Eisenoxyd	30,3	10,4	2,0
Kieselsäure	25,0	12,0	7,5
Wasser und Glühverlust	9,7	21,9	24,7

[1]) Revue univers. des mines. 1863. XIV. 387.

[2]) Knab, Métallurgie, p. 581.

Digitized by Google

Der Bauxit wird zuerst auf Thonerde verarbeitet, welche das eigentliche Material für die Gewinnung des Aluminiums bildet.

Kryolith, eine Verbindung von Fluornatrium mit Fluoraluminium von der Formel $Al_2Fl_6 + 6\,NaFl$, findet sich zu Ivitut an der Arsukbucht in Südgrönland, wo er ein ausgedehntes Lager bildet. An der Oberfläche desselben ist er weiss, bei 3,14 m Tiefe blaugrau und bei 4,7 m Tiefe schwarz und an den Kanten durchscheinend. Beim Glühen werden die dunklen Arten weiss.

Der reine Kryolith ist zusammengesetzt wie folgt:

Aluminium	13,07%
Natrium	33,35 -
Fluor	53,58 -

Der Kryolith kann sowohl direct auf Aluminium verarbeitet als auch erst in Thonerde verwandelt werden.

Aus Aluminiumsulfat enthaltenden Gesteinen und Mineralien gewinnt man Alaun, welcher seinerseits zur Herstellung von Thonerde, dem eigentlichen Material für die Aluminiumgewinnung, dient.

Hierhin gehören die Alaunerde, der Alaunschiefer, der Alaunstein oder Alunit, das Haarsalz oder Alunogen und der Aluminit.

Der Korund, welcher bekanntlich in seinen reineren Arten den Rubin und Saphir bildet, kann nur in seiner unter dem Namen „Smirgel" bekannten unreinen Art als Aluminiumerz in Frage kommen. Er findet sich auf Naxos in Griechenland, bei Chester im Staate Massachusetts und in der neueren Zeit in grösserer Menge in den Staaten Nord-Carolina und Georgia in Nord-Amerika.

Die Gewinnung des Aluminiums.

Das Aluminium kann auf trockenem Wege und auf elektrometallurgischem Wege gewonnen werden. Eine Gewinnung des Metalles auf nassem Wege durch Ausfällen desselben aus seinen wässrigen Lösungen hat sich bisher als unausführbar erwiesen, da keine für die Ausfällung geeigneten Metalle existiren. Selbst mit Hülfe des elektrischen Stromes ist eine Ausfällung des Metalles aus seinen wässrigen Lösungen bisher nicht gelungen.

Die Gewinnung des Aluminiums auf trockenem Wege hat sich bisher auf die Zerlegung gewisser geschmolzener Halogenverbindungen des Metalles durch Natrium, in einem Falle auch durch Magnesium beschränkt. Hierbei wird das Aluminium metallisch ausgeschieden, während Natrium bzw. Magnesium an die Stelle desselben in den Halogenverbindungen treten. Als solche Halogenverbindungen sind bisher das Doppelchlorid des Aluminiums und Natriums, der Kryolith ($Al_2Fl_6 . 6NaFl$) und das Aluminium-

Digitized by Google

fluorid (Al_2Fl_6) bei der Herstellung des Aluminiums in grösserem Maassstabe in Betracht gekommen.

Das Verfahren der Herstellung des Metalles durch Zerlegung des Doppelchlorides von Natrium und Aluminium durch Natrium, gleichzeitig auch das älteste Verfahren der Aluminiumgewinnung, hat lange Zeit in Anwendung gestanden, ist aber wegen der hohen Kosten desselben gegenwärtig durch die Gewinnung des Metalles auf elektrometallurgischem Wege verdrängt worden.

Die Aluminiumgewinnung durch Ausscheidung des Metalles aus dem Kryolith mit Hülfe von Natrium hat nur verhältnissmässig kurze Zeit in Anwendung gestanden, da die Kosten desselben sich als zu hoch erwiesen, und das Ausbringen an Metall aus dem nur 13 % Aluminium enthaltenden Kryolith zu niedrig war.

Das Verfahren der Gewinnung des Metalles aus Aluminiumfluorid (Grabau'sches Verfahren) ist bis jetzt noch nicht zur definitiven Einführung gelangt.

Abgesehen von den gedachten Verfahren, von welchen die beiden ersteren mit den verschiedensten Modificationen betriebsmässig eingeführt waren, hat es nicht an zahlreichen Vorschlägen zu anderen Arten der Aluminiumgewinnung auf trockenem Wege gefehlt. Dieselben sind indess theils gar nicht versucht worden, theils haben sie das Versuchsstadium nicht zu überwinden vermocht, sodass sie hier übergangen werden können.

Die Gewinnung des Aluminiums unter Zuhülfenahme des elektrometallurgischen Weges ist bis jetzt auf geschmolzene Verbindungen dieses Metalles beschränkt geblieben, da die Ausscheidung desselben aus wässrigen Lösungen bisher nicht gelungen ist. Die gedachten Verbindungen werden zuerst mit Hülfe des elektrischen Stromes geschmolzen und dann durch denselben elektrolysirt. Als solche Verbindungen sind bis jetzt Thonerde, Halogenverbindungen des Aluminiums und Schwefelaluminium zur Anwendung gelangt. Aus den Silicaten des Aluminiums ist die Abscheidung desselben mit Hülfe des Stromes bisher noch nicht gelungen. Die Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen, deren Schmelzung durch den elektrischen Strom bewirkt worden ist, hat es ermöglicht, die Herstellungskosten des Metalles bedeutend zu erniedrigen, so dass die Verfahren der Zerlegung der geschmolzenen Halogenverbindungen des Aluminiums durch Natrium bzw. Magnesium den Wettbewerb mit den elektrolytischen Verfahren nicht auszuhalten vermochten und daher nicht mehr in Anwendung stehen.

Die Herstellung des Reinaluminiums mit Hülfe des elektrischen Stromes ist erst in der allerneuesten Zeit in das Stadium des Grossbetriebes eingetreten. Die Schwierigkeiten der Herstellung desselben bestanden in der Aufnahme von Kohlenstoff durch das Aluminium bei der Anwendung von Kohlenkathoden oder bei der Reduction der Thonerde durch Kohlenstoff, in dem Verdampfen eines Theiles des Metalles, in der

Digitized by Google

schwierigen Vereinigung des reducirten Metalles und in der Verbrennung der Aluminiumdämpfe durch Kohlenoxydgas.

Die Vorgänger der Herstellung des Reinaluminiums sind die auf die Herstellung von Aluminiumlegirungen mit Hülfe des elektrischen Stromes gerichteten Verfahren, vor allen Dingen das Verfahren von Héroult. Dasselbe besteht im Schmelzen von Thonerde durch den Strom und in der Elektrolyse derselben zwischen Kohlenstäben als Anode und geschmolzenen Metallen als Kathoden. Das Aluminium wird an der Kathode ausgeschieden und vereinigt sich mit den dieselbe bildenden geschmolzenen Metallen zu Legirungen. Der an der Anode ausgeschiedene Sauerstoff verbrennt die Kohle derselben zu Kohlenoxyd.

Ein Vorgänger des Héroult'schen Verfahrens zur Herstellung von Legirungen ist das in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika in grossem Umfange betriebene Verfahren der Gebrüder Cowles, bei welchem indess die Ansichten über die Wirkung des Stroms auseinandergehen.

Dasselbe besteht darin, ein Gemenge von Thonerde und Holzkohle mit dem Oxyde des Metalles oder dem Metalle selbst, an welches das Aluminium gebunden werden soll, der Einwirkung des elektrischen Stromes zwischen Kohlenelektroden auszusetzen. Hierbei wird das Aluminium ausgeschieden und verbindet sich mit dem Metalle, gewöhnlich Kupfer, zu Aluminiumbronze.

Hinsichtlich der Wirkung des Stromes ist man sich in diesem Falle noch nicht darüber einig, ob dieselbe lediglich eine elektrothermische oder gleichzeitig auch eine elektrolytische ist. Im ersteren Falle erfolgt die Reduction der Thonerde durch die Kohle, während im zweiten Falle die Thonerde durch den Strom in Aluminium und Sauerstoff zerlegt wird. Hampe[1]) ist auf Grund von ihm angestellter Versuche zu dem Ergebniss gelangt, dass die Wirkung des Stromes zuerst eine elektrothermische, dann aber eine wesentlich elektrolytische sei. Borchers[2]) ist der Ansicht, dass die Thonerde durch den elektrisch erhitzten Kohlenstoff zu Metall reducirt wird. Er stützt seine Behauptung auf einen einfachen Versuch[3]), welcher nachstehend mit den Worten des Experimentators[4]) mitgetheilt ist.

„„Man befestige zwischen zwei kräftigen Kohlenstäben K (Fig. 344) von etwa 25 bis 30 mm Durchmesser einen dünnen Kohlenstift W von etwa 3 mm Durchmesser und 45 mm Länge. Dieser Kohlenstift durchdringt in seiner Längsrichtung eine kleine, mit einer innigen Mischung M von Thonerde und Kohle (erhalten durch wiederholtes Mengen und Glühen von Thonerdehydrat mit Theer) gefüllte cylindrische Papierhülse P von etwa 40 mm Länge. Zwei kleine Korkplatten dienen zum Verschluss der

[1]) Chemiker-Zeitung 1888. S. 391.

[2]) Elektrometallurgie S. 97.

[3]) Elektrometallurgie S. 104.

[4]) Borchers l. c. S. 104.

Patrone. Nachdem nun die Patrone mit grobem Holzkohlenpulver gut überschichtet ist, schaltet man diese ganze Vorrichtung in einen Stromkreis ein, in welchem ein Strom von 35 bis 40 Ampère circulirt, und unterbricht die Leitung nach etwa 2 bis 3 Minuten. Man lässt die so erhitzte Patrone genügend abkühlen und wird nach Entfernung der übergeschichteten Holzkolhe den Kohlestift mitsammt einer zusammengesinterten Masse vorfinden, welche letztere sich als stark kohlenstoffhaltiges Aluminium erweisen wird. Die absolute Unmöglichkeit der Bildung eines Lichtbogens liegt in diesem Falle wohl klar genug auf der Hand, und kann, so lange innerhalb der Mischung keine Unterbrechung des Stromleiters stattfand, auch von einer elektrolytischen Zersetzung nicht die Rede sein. Dass bei Zumischung von Kupfer oder Kupferoxyd zu obiger Mischung Aluminiumbronze entsteht, bedarf wohl kaum noch einer Erwähnung. Mit einer derartigen einfachen Vorrichtung ist es in der That eine leichte Aufgabe, zu beweisen, dass jedes Metalloxyd durch Kohle bei genügend hoher Temperatur reducirbar ist.““

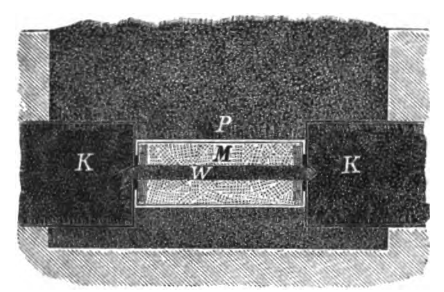


Fig. 344.

Hiernach scheint beim Cowles-Verfahren eine Reduction der Thonerde durch den Kohlenstoff stattzufinden und der Strom nur die Rolle des Wärmeerzeugers zu spielen. Das Heroult- und Cowles-Verfahren sind weiter unten des Näheren besprochen.

Nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft und Technik wird man das Aluminium grundsätzlich mit Hülfe des elektrischen Stromes herstellen.

Wir haben zu unterscheiden:

1. Die Gewinnung des Aluminiums auf trockenem Wege.
2. Die Gewinnung des Aluminiums auf elektrometallurgischem Wege.
3. Die Gewinnung von Aluminium-Legirungen.

Da es nicht möglich ist, das Aluminium zu raffiniren, so muss dasselbe sofort als reines Metall hergestellt werden und gerade dieser Umstand macht die Herstellung des Aluminiums zu einem der schwierigsten Prozesse.

Digitized by Google

1. Die Gewinnung des Aluminiums auf trockenem Wege.

Obwohl die Gewinnung des Aluminiums auf trockenem Wege zur Zeit nicht mehr in Anwendung steht, so ist es doch erforderlich, die betreffenden Prozesse, welche in der Geschichte der Aluminiumgewinnung eine so wichtige Rolle spielen und lange Zeit hindurch die Grundlage der Aluminium-Industrie bildeten, kurz hier anzuführen. Dieselben gründen sich, wie erwähnt, auf die Zerlegung geschmolzener Halogen-Verbindungen des Aluminiums durch Natrium bzw. Magnesium. Das älteste Verfahren, welches auf der Ausscheidung des Aluminiums aus dem Doppelchlorid des Aluminiums und Natriums durch Natrium beruht, ist von Deville eingeführt und von Kastner verbessert worden.

An die Stelle des Doppelchlorides von Natrium und Aluminium hat man auf einigen Werken Kryolith gesetzt, wie bei dem Verfahren von Netto und schliesslich ist von Grabau Aluminiumfluorid als Material für die Aluminiumgewinnung in Vorschlag gebracht worden.

Das Verfahren von Deville.

Dieses Verfahren gründet sich auf die Versuche von Wöhler, welcher im Jahre 1827 Aluminium durch Zerlegung von Aluminiumchlorid mit Hülfe von Kalium herstellte. An die Stelle des Aluminiumchlorids setzte Deville 1854 das viel besser geeignete Aluminium-Natriumchlorid, an die Stelle des Kaliums das billigere Natrium und ermöglichte dadurch die Gewinnung des Aluminiums in grösserem Maassstabe.

Das Deville'sche Verfahren besteht nun darin, das Doppelchlorid von Natrium und Aluminium unter Anwendung von Kryolith als Flussmittel mit Natrium in einem Flammofen bei allmählich gesteigerter Temperatur zu erhitzen, wobei das Aluminium unter Bildung von Chlornatrium ausgeschieden wurde.

Als aluminiumhaltiges Rohmaterial zur Herstellung des Aluminium-Natriumchlorides diente auf dem Werke zu Salindres (Gard), der grössten Aluminiumfabrik in Frankreich, der Bauxit. Derselbe musste zuerst in reines Thonerdehydrat verwandelt werden, welches letztere zuerst auf 150° erhitzt und dann durch Glühen mit Kochsalz und Kohle in einem Strome von Chlorgas in Aluminium-Natriumchlorid übergeführt wurde.

Die Verwandlung des Bauxits in reines Thonerdehydrat geschah durch Schmelzen desselben mit Soda zur Bildung von Natriumaluminat, durch Auslaugen des letzteren mit Wasser und durch Behandlung desselben mit Kohlensäure, welche die Thonerde als Hydrat niederschlug.

Der Bauxit wurde zu diesem Zwecke gepulvert und innig mit Soda gemengt, worauf das Gemenge in Flammöfen von der Einrichtung der

Digitized by Google

Leblanc-Soda-Oefen geschmolzen wurde. (Zur Verarbeitung eines Einsatzes von 480 kg Bauxit und 300 kg Soda waren 5 bis 6 Stunden erforderlich.) Hierbei wurde die Thonerde in Natriumaluminat verwandelt, während das Eisenoxyd nicht angegriffen wurde.

Das Natriumaluminat wurde in cylindrischen Gefässen aus Eisenblech mit doppeltem Boden und Leinwandfilter aus der Schmelze durch Wasser ausgelaugt. Die Lauge wurde in besondere Gefässe von 1200 l Inhalt überführt und in denselben mit einem Strome von Kohlensäure behandelt, welche letztere aus Kalkstein und Salzsäure hergestellt wurde.

Die Kohlensäure verband sich mit dem Natron zu Natriumcarbonat, welches in Lösung blieb, während die Thonerde als Hydrat ausgefällt wurde.

Die Gefässe waren mit einem Rührwerk versehen und besassen einen doppelten Boden, in welchen während der 5 bis 6 Stunden dauernden Fällung Wasserdampf eingeleitet wurde. Die Temperatur wurde hierdurch während der Fällung auf 70° erhalten.

Das Thonerdehydrat und die Natriumcarbonatlösung wurden in ein besonderes Gefäss gebracht, in welchem sich das Thonerdehydrat absetzte, worauf die Lösung abgezogen wurde. Nach wiederholtem Auswaschen war das Thonerdehydrat zur Herstellung des Doppelchlorids geeignet. Dasselbe enthielt 47,5 % Aluminium, 50 % Wasser und 2,5 % Natriumcarbonat.

Die von dem Thonerdehydrat getrennte Natriumcarbonatlösung wurde eingedampft uud dann zur Verwandlung neuer Bauxitmengen in Natriumaluminat verwendet.

Das Thonerdehydrat wurde mit Chlornatrium und fein gepulverter Holzkohle gemengt, worauf das Gemenge unter Zusatz einer gewissen Menge von Wasser zu Kugeln von Faustgrösse geformt und bei 150° getrocknet wurde.

Die getrockneten Kugeln wurden in einer stehenden Retorte aus feuerfestem Thon unter Einleitung von Chlor in dieselbe bis zur Weissglut erhitzt. Hierbei bildete sich das flüchtige Doppelchlorid von Natrium und Aluminium und wurde in einer an die Retorte angeschlossenen Verdichtungskammer aufgefangen, während das gleichzeitig entstandene Kohlenoxyd und das überschüssige Chlor in eine Esse abzogen.

Die Einrichtung des Apparates ist aus der Figur 345 ersichtlich. R ist die Retorte, F die Rostfeuerung, P die Feuerbrücke; n sind die Feuerzüge. O ist die Eintrittsöffnung für das Chlorgas, welches durch ein Porzellanrohr in die Retorte gelangt. L ist die mit einem abhebbaren Deckel M versehene Verdichtungskammer für das Aluminiumnatriumchlorid. An Stelle derselben hat man auch grosse irdene Töpfe, deren Deckel gut auflutirt war, angewendet. Die nicht condensirten Dämpfe wurden durch ein im Deckel angebrachtes Rohr in Essencanäle geleitet. Die Kugeln werden durch die mit einem Deckel verschliessbare

Digitized by Google

Oeffnung Z in die Retorte eingeführt. Die bei der Erhitzung verbliebenen Rückstände lassen sich durch eine Oeffnung V im Boden der Retorte, welche durch einen vermittelst einer Druckschraube von aussen angepressten Stein verschlossen wird, entfernen.

Nach dem Einfüllen der Kugeln in die Retorte trieb man zuerst aus dem Thonerdehydrat das Wasser aus; nach der Entfernung desselben liess man das Chlor eintreten und steigerte die Hitze allmälich bis zur Weissglut. Das Chlor wurde während der Dauer der Operation absorbirt und das Chloraluminium-Chlornatrium setzte sich als krystallinische Masse von gelber Farbe (welche von Eisenchlorid und Eisenchlorür herrührte), in

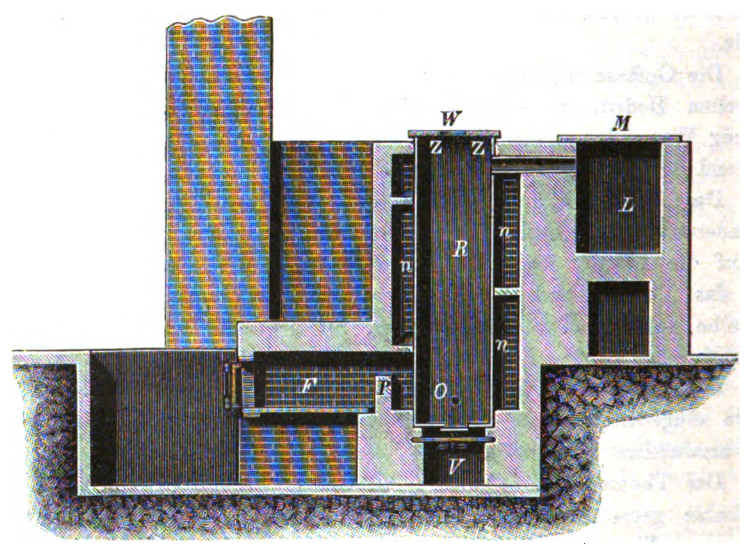


Fig. 345.

der Verdichtungskammer an. Die Reaction verlief nach der Gleichung: $Al_2 O_3 + Na Cl + 3 C + 3 Cl = 3 CO + Al_2 Cl_3, Na Cl$. Eine Destillation dauerte 12 Stunden. Gegen das Ende derselben wurde das Chlor nur noch unregelmässig absorbirt.

Die Ausscheidung des Aluminiums aus dem Doppelchlorid geschieht unter Anwendung von Kryolith als Flussmittel. Das letztere war erforderlich, um die Vereinigung der ausgeschiedenen Metalltheilchen zu einem Ganzen herbeizuführen. Die Beschickung bestand aus 100 kg Doppelchlorid, 45 kg Kryolith und 35 kg Natrium. Das Doppelchlorid und der Kryolith hatten Pulverform, während das Natrium in Stücken von 1 bis 2 ccm Grösse angewendet wurde. Man setzte die Masse in vier Portionen in einen auf schwache Rothglut erhitzten Flammofen mit geneigter Sohle und Sumpf ein. Bei allmählich gesteigerter Hitze war die Ausscheidung des Aluminiums nach 3 Stunden beendigt und man schritt nun zum Abstechen.

Digitized by Google

Zuerst wurden die Schlacken in Wagen aus Eisen, dann das Aluminium in geheizte Kessel aus Gusseisen und schliesslich ein Gemenge von Chlornatrium und Kryolith, welches noch kleine Theile von Aluminium enthielt, in gusseiserne Kessel abgestochen. Das Aluminium wurde aus den Kesseln in kleine Formen aus Gusseisen geschöpft, in welchen es die Gestalt von Barren erhielt. Aus dem Gemenge von Chlornatrium und Kryolith sonderten sich auch Körner von Aluminium ab.

Die Herstellung des Natriums geschah durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumcarbonat, Kohle und Calciumcarbonat in eisernen Röhren.

Der Herstellungspreis des Aluminiums nach diesem Verfahren belief sich noch im Jahre 1882 auf 80 frs. per kg[1]) Der Verkaufspreis pro kg Aluminium betrug im Jahre 1885 in Berlin noch 130 M. Gegenwärtig wird dasselbe durch die elektrolytischen Verfahren zu 4 M. per kg hergestellt.

Das Verfahren von Deville - J. Castner.

Dieses Verfahren stellt ein durch Castner verbessertes Deville-Verfahren dar. Die Verbesserungen bestehen in einer billigeren Herstellung der Thonerde und des Natriums, in der Herstellung des Chlors nach dem Weldon-Verfahren, in der Befreiung des Doppelchlorides von Eisen und in der Anwendung grösserer Apparate bei der Herstellung des Doppelchlorides und der Reduction desselben. Dieses Verfahren, welches zu Oldham bei Birmingham ausgeführt wurde, verminderte die Herstellungskosten des Aluminiums auf 44 sh. per kg. Dasselbe hat indess gleichfalls den elektrolytischen Verfahren weichen müssen und steht zur Zeit ausser Anwendung.

Die Thonerde wurde nach dem Verfahren von Webster[2]) aus Alaun hergestellt. Derselbe wurde mit Theer gemengt und geglüht. Die geglühte Masse wurde zur Zersetzung des entstandenen Sulfids mit Salzsäure behandelt, dann mit Holzkohlenpulver gemengt und unter Zuleitung von Dampf und Luft in Retorten geglüht. Beim Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser ging Kaliumsulfat in Lösung, während Thonerde zurückblieb.

Das Doppelchlorid wurde in Thonretorten von je 3,048 m Länge, deren je 5 in einem durch Gas geheizten und mit Wärmespeicher versehenen Flammofen lagen, in ähnlicher Art wie beim Deville'schen Verfahren hergestellt. Das Chlor wurde auf einem benachbarten Werke nach dem Weldon-Verfahren gewonnen und durch irdene Leitungen in Gasometer geführt, aus welchen es unter constantem Druck in die Retorten gelangte. Aus dem Doppelchlorid wurde das an Chlor gebundene Eisen, welches dem ersteren je nach seiner Menge eine lichtgelbe bis dunkelrothe

[1]) Würz, W. J. 1882. 122.

[2]) Wagner's Jahresbericht 1883 S. 153.

Digitized by Google

Farbe verlieh und bis 5 % Eisen in das metallische Aluminium überführte, durch ein von Castner angegebenes geheim gehaltenes Verfahren bis auf 0,01 % entfernt.

Das Natrium wurde nach dem Verfahren von Castner (D. R. P. 40415) aus Aetznatron und Eisencarbid hergestellt, welches letztere durch Erhitzen von Eisenoxyd und Pech (auf 70 Th. Eisen 30 Th. Kohlenstoff), erhalten wurde. Nach Roscoe soll das Eisen des Eisencarbids bei dem Prozesse keine Rolle spielen, sondern die Reaction soll nach der Gleichung:

$$3\,NaOH + C = Na_2CO_3 + H_2 + Na$$

verlaufen. Der Hauptvortheil dieses Verfahrens der Natriumgewinnung besteht darin, dass das Aetznatron sich bei der Reaction im flüssigen Zustande befindet, was bei der Gewinnung des Natriums aus Soda nicht der Fall ist. Man muss daher zur Erzielung der zur Reduction erforderlichen Temperatur bei Anwendung von Soda Gefässe von sehr kleinem Durchmesser verwenden. Bei dem Verfahren von Castner wendet man zur Zersetzung eiförmige Gefässe aus Stahl von 0,61 m Höhe und 0,46 m grösstem Durchmesser an, welche 36 kg Beschickung aufnehmen. Die Deckel derselben sind unbeweglich, während die eigentlichen Gefässe, welche auf einer den Ofenboden schliessenden beweglichen Platte stehen, durch hydraulischen Druck luftdicht an die Deckel angeschlossen werden können. Aus dem Deckel jedes Gefässes führt ein Eisenrohr die Natriumdämpfe in einen besonderen geneigten cylindrischen Condensator von 1 m Länge und 0,12 m Durchmesser. Durch eine in $^3/_4$ der Länge des Cylinders befindliche Oeffnung fliesst das condensirte Natrium in ein auf eine gewisse Höhe mit Petroleum gefülltes Gefäss, in welchem es fest wird. Die nicht condensirten Gase entweichen durch eine am Ende des Cylinders angebrachte Oeffnung. Die Destillation dauert 1 bis 2 Stunden. In der Vorlage sammeln sich in dieser Zeit gegen 3 kg Natrium an. Aus 250 kg Aetznatron erhält man 30 kg Natrium und 240 kg Natriumcarbonat, welches mit Hülfe von Kalk wieder in Aetznatron verwandelt wird. Das Natrium soll nach diesem Verfahren zu 2 Mark per kg hergestellt werden können.

Die Zerlegung des Aluminium-Natriumchlorids durch Natrium geschah in Flammöfen mit Gasfeuerung und geneigtem quadratischen Heerde von 1,8 m Seite.

Auf 100 G.-Th. Doppelchlorid setzte man 50 G.-Th. Kryolith. Das Natrium wurde mit Hülfe von Maschinen in kleine Scheiben geschnitten, welche letzteren in Trommeln mit dem zerkleinerten Doppelchlorid und Kryolith zusammengemengt wurden. Der Einsatz bestand aus 544 kg Doppelchlorid, 272 kg Kryolith und 159 kg Natrium. Man erhielt hieraus gegen 54 kg Metall mit 99 % Aluminium und einigen Zehntel Procenten Silicium und Eisen.

Digitized by Google

Das Verfahren von Netto.

Das Verfahren von Netto stellt das Aluminium durch Zersetzung von Kryolith mit Hülfe von Natrium her und gewinnt das Natrium durch Reduction von Aetznatron mit Hülfe von Kohle. Auch dieses Verfahren, welches zu Wallsend on Tyne bei Newcastle in Anwendung stand, ist aufgegeben worden.

Zu Wallsend wurden 90 kg Kryolith und 45 kg Chlornatrium in einem Flammofen innerhalb $1^1/_2$ Stunden eingeschmolzen, worauf die geschmolzene Masse in einen vorgewärmten Converter eingeführt wurde. Alsdann wurden durch 2 Arbeiter mit Hülfe eines Tauchers Natriumstücke im Gewichte von je $2^1/_2$ kg so lange auf den Boden des Converters gedrückt, bis die Menge des eingeführten Natriums 20 kg betrug. Das Natrium zersetzte beim Aufsteigen den Kryolith unter Ausscheidung von Aluminium und Bildung von Fluornatrium, welches letztere zum grössten Theile in die Schlacke ging, zu einem geringen Theile aber auch in der Gestalt von weissen Dämpfen entwich. Bei der Reaction wurden die geschmolzenen Massen, welche bis dahin eine syrupartige Consistenz besassen, dünnflüssig, und das Aluminium sammelte sich auf dem Boden des Converters an.

Obwohl das spec. Gewicht des Kryoliths im festen Zustande = 3, das des Aluminiums im festen Zustande = 2,7 ist, so sinkt doch das geschmolzene Aluminium im geschmolzenen Kryolith unter, weil sich der Kryolith beim Schmelzen ganz bedeutend ausdehnt und daher leichter wird, während das Aluminium sich beim Schmelzen nur sehr wenig ausdehnt.

Die Schlacke liess man in einen besonderen Behälter aus Eisen fliessen und goss dann das Aluminium in einen zweiten Behälter aus Eisen, in welchem es erstarrte. Auf 18 kg Natrium erhielt man 4,5 kg Aluminium. Die Schlacken enthielten 40 % Fluornatrium, 43 % Chlornatrium, 15 % Kryolith, 0,75 % metallisches Aluminium und eine geringe Menge Thonerde. Wollte man ein von Eisen und Silicium freies Metall herstellen, so setzte man nur $^1/_3$ der zur Zerlegung des Kryoliths erforderlichen Natriummenge zu. Hierdurch wurden neben dem Aluminium auch Eisen und Silicium reducirt und von dem Aluminium aufgenommen. Die geschmolzenen Massen wurden darauf von dem ausgeschiedenen Metalle durch Eingiessen derselben in einen zweiten Converter getrennt, in welchem man durch weiteren Zusatz von Natrium ein Metall von 98 bis 99 % Aluminiumgehalt erhielt.

Aus der noch 0,75 % metallisches Aluminium enthaltenden Schlacke zog man das Aluminium durch Kupfer aus und erhielt so Aluminiumbronze.

Alsdann verarbeitete man die Schlacke auf Kryolith und Glaubersalz,

Digitized by Google

indem man dieselbe mit Aluminiumsulfat erhitzte. Die hierbei eintretende Reaction war die nachstehende:

$$12\,NaFl + Al_2\,3\,SO_4 = Al_2\,Fl_6, 6\,NaFl + 3\,Na_2\,SO_4.$$

Aus der geschmolzenen Masse laugte man das Glaubersalz aus und erhielt den Kryolith als Rückstand.

Zur Herstellung des Natriums liess Netto geschmolzenes Aetznatron in eine Schicht glühender Koks eintröpfeln, welche sich auf dem Boden einer mit einem Thonmantel umkleideten stehenden cylindrischen Retorte aus Gusseisen oder Gussstahl befand. Hierbei wurde unter Bildung von Natriumcarbonat ein Theil des Natriums im Dampfform ausgeschieden. Die Natriumdämpfe wurden in einer mit dem oberen Theil der Retorte verbundenen Vorlage condensirt und in einem Behälter mit Oelfüllung angesammelt. Das Natriumcarbonat sammelte sich in geschmolzenem Zustande auf dem Boden der Retorte an und wurde zeitweise abgestochen. Zur Herstellung von 1 kg Natrium und 9 kg Sodaschlacke mit 60 % Natriumcarbonat waren 6 kg Aetznatron, 12 kg Koks, 1,5 kg Holzkohle und an Retortenmaterial 1,2 kg Gusseisen erforderlich.

Das beschriebene gut ausgedachte Verfahren von Netto vermochte nicht mit der Gewinnung des Aluminiums durch Elektrolyse zu concurriren.

Das Verfahren von Grabau.

Das Verfahren von Grabau (D.R.P. 47 031, 48 535, 51 898) beruht auf der Zersetzung von Aluminiumfluorid (Al_2Fl_6) durch Natrium nach der Gleichung

$$2\,Al_2Fl_6 + 6\,Na = 2\,Al + Al_2Fl_6,\ 6\,NaFl.$$

Man erhält bei demselben ausser Aluminium künstlichen Kryolith (Al_2Fl_6, $6\,NaFl$), welcher zur Herstellung des Aluminiumfluorids verwendet wird. Das Aluminiumfluorid gewinnt man aus Aluminiumsulfat, Kryolith und Flussspath. Eine Lösung von Aluminiumsulfat ($Al_2\,3\,SO_4$) wird mit gepulvertem Flussspath erwärmt, wobei ein Theil der Schwefelsäure mit einer äquivalenten Menge Calcium Gyps bildet, während ein anderer Theil derselben unter Bildung von Aluminiumsulfat-Fluoraluminium durch Fluor ersetzt wird. Dieser Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$Al_2\,3\,SO_4 + 2\,CaFl_2 = Al_2\,Fl_4\,SO_4 + 2\,CaSO_4.$$

Die Lösung wird nach der Trennung vom Gyps und dem nicht zersetzten Flussspath bis zur teigigen Consistenz eingedampft und dann mit so viel Kryolith zusammengemengt, dass die gesammte Schwefelsäure durch das Natrium desselben gebunden wird. Hierbei entsteht Fluoraluminium und Natriumsulfat nach der Gleichung:

$$3\,Al_2\,Fl_4\,SO_4 + Al_2\,Fl_6,\ 6\,NaFl = 4\,Al_2\,Fl_6 + 3\,Na_2\,SO_4.$$

Das Natriumsulfat laugt man nach dem Trocknen und Glühen der Masse aus und behält dann Aluminiumfluorid als Rückstand, welches wieder in den Kreislauf des Prozesses eintritt. Hiernach wird das Aluminium-

Digitized by Google

fluorid bei dem Prozesse regenerirt, so dass nur Aluminiumsulfat, Flussspath und Natrium in neuen Mengen in denselben einzuführen sind.

Beim Anfang des Betriebes wendet man anstatt des künstlichen Kryoliths natürlichen Kryolith an, welcher letztere indess stets durch Eisenspath und Kieselsäure verunreinigt ist. Bei dem Prozesse wird das Fluoraluminium, ehe es in die Reaction eintritt, erhitzt, ohne dass es indess schmilzt, während das Natrium vorher geschmolzen wird.

Die Vorrichtungen zur Ausführung des Verfahrens sind aus den Figuren 346 und 347[1]) ersichtlich. x und y sind die aus Gusseisen hergestellten und mit Schamott umkleideten Gefässe zum Erhitzen der in Reaction tretenden Körper. In x wird das Fluoraluminium vorgewärmt, während in y das Natrium geschmolzen wird. x hat an seinem unteren Ende einen Schieberverschluss v, y einen Hahnenverschluss t. R ist der Rost der Feuerung; Z sind die Feuerzüge; W ist der untere Theil der

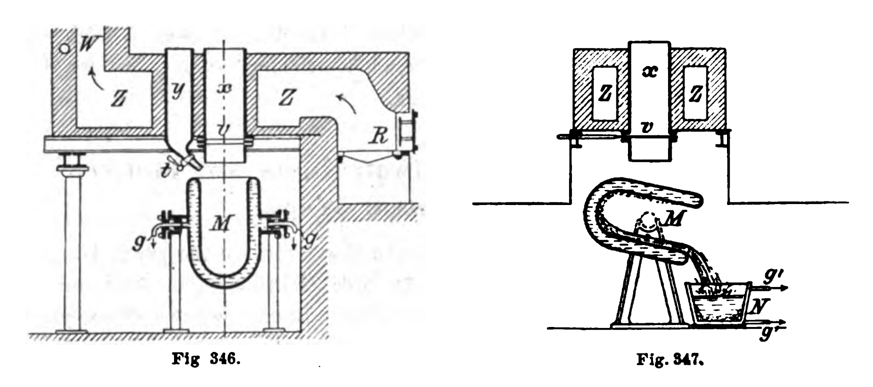


Fig 346. Fig. 347.

Esse. M ist das in Zapfen aufgehängte Reductionsgefäss. Dasselbe besteht aus hohlen Eisenwänden, welche durch Wasser gekühlt werden. Das letztere fliesst durch die Röhre g ein bzw. aus. N ist das gleichfalls aus hohlen Eisenwänden bestehende Gefäss zur Aufnahme der geschmolzenen Massen nach erfolgter Reaction. Dasselbe wird gleichfalls durch Wasser, welches durch die Rohre g[1] ein- bzw. ausströmt, gekühlt.

Behufs Ausführung des Verfahrens wird das Gefäss x mit Fluoraluminium (bzw. zu Anfang des Betriebes mit Kryolith) und das Gefäss y mit Natrium besetzt. Sobald das Fluoraluminium rothglühend geworden ist (was an dem Entweichen weisser Dämpfe erkannt wird), lässt man das unterdessen geschmolzene Natrium nach Drehung des Hahnes t in das Reductionsgefäss M einfliessen. Dann lässt man durch Ausziehen des Schiebers v das pulverförmige Aluminiumfluorid gleichfalls in das Gefäss M fallen, wo es sich auf dem geschmolzenen Natrium ansammelt und dasselbe bedeckt. In Folge der sofort eintretenden Reaction wird eine so

[1]) Dammer, Chem. Technologie, Bd. II (Metallurgie), S. 217.

Digitized by Google

grosse Menge von Wärme entbunden, dass das Fluoraluminium zu einer dünnflüssigen Masse schmilzt. Die Dauer der Reaction beträgt nur einige Secunden. Das Aluminium sammelt sich auf dem Boden des Reductionsgefässes an. Durch Umkippen desselben wird sein flüssiger Inhalt in das Sammelgefäss N entleert.

Bei diesem Prozesse sollen über 90 % des Natriums ausgenutzt werden.

Das Natrium stellt Grabau elektrolytisch durch Zersetzung von Kochsalz her, wobei Chlor als Nebenerzeugniss gewonnen wird (D.R.P. 51898, 8. X. 1889).

Auch dieses sehr gut ausgedachte Verfahren, welches bei Erzeugung des Natriums zu niedrigem Preise als das beste der Verfahren der Gewinnung des Aluminiums mit Hülfe von Natrium anzusehen ist, scheint nicht zur betriebsmässigen Ausführung gelangt zu sein.

Beketoff[1]) setzte an die Stelle des Natriums Magnesium und schied mit Hülfe desselben aus Kryolith Aluminium ab. Dieses Verfahren, welches beispielsweise in Hemelingen eine Zeit lang ausgeführt wurde, steht zur Zeit nicht mehr in Anwendung.

2. Die Gewinnung des Aluminiums auf elektrometallurgischem Wege.

Die Herstellung des Aluminiums durch Elektrolyse wässriger Lösungen ist bisher nicht gelungen. Man erhält bei der Elektrolyse von Aluminiumsalzen in wässriger Lösung oder in Lösungsmitteln, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, stets Oxydhydrate des Aluminiums, aber kein Metall.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Technik und Wissenschaft ist die Gewinnung des Aluminiums auf elektrometallurgischem Wege nur durch die Elektrolyse geschmolzener Verbindungen des Metalles möglich.

Die ersten Versuche zur Herstellung des Aluminiums aus geschmolzenen Verbindungen desselben wurden 1854 von Bunsen und Deville angestellt.

Bunsen zersetzte das bei 200° schmelzende Aluminium-Natriumchlorid in einem Porzellantiegel. Derselbe war durch eine nahe bis zum Boden reichende Scheidewand aus Porzellan in zwei Abtheilungen getheilt, von welchen jede eine Kohlenelektrode enthielt. Die Kohlenplatte, welche die Anode bildete, war gerade, während die die Kathode bildende Platte concav war und waagerechte sägeförmige Einschnitte enthielt, in welchen sich das geschmolzene Metall ansammelte. Bei niedriger Temperatur schied sich das Aluminium pulverförmig aus. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes steigerte man die Temperatur unter Eintragen von Kochsalz in den

[1]) Jahresbericht der Chemie 1865.

Digitized by Google

Tiegel bis zum Schmelzpunkte des Silbers. Man erhielt so das Aluminium in den gedachten Einschnitten in der Gestalt von Kugeln. Dieselben wurden in hoch erhitztes geschmolzenes Kochsalz eingetragen, worin sie sich zu einem Regulus vereinigten.

Deville zersetzte gleichfalls Chloraluminium-Chlornatrium, benutzte aber anstatt der Kohlenkathode eine solche aus Platin. Die Einrichtung seines Apparates zeigt die Figur 348[1]).

H ist ein hessischer Tiegel, in welchen ein Porzellantiegel P eingesetzt ist. D ist der Deckel, durch welchen der als Kathode dienende Platinstreifen K und eine poröse Thonzelle R hindurchgeführt sind. In die letztere ist die aus Retortenkohle hergestellte Anode A eingehängt.

Der Tiegel und die Thonzelle wurden bis zu dem nämlichen Niveau mit geschmolzenem Aluminium-Natriumchlorid gefüllt, worauf der Strom durchgeleitet wurde. Das Aluminium schlug sich als mit Salz gemischter Ueberzug an der Kathode nieder und wurde in diesem Zustande zeitweise von dem aus dem Tiegel herausgehobenen Platinstreifen entfernt. Die aus einem Gemenge von Metall und Salz bestehende Masse wurde wiederholt geschmolzen, bis man schliesslich einen Regulus erhielt.

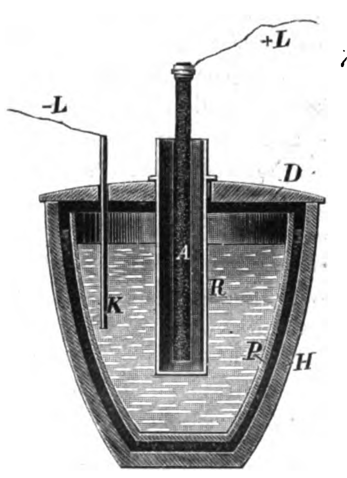


Fig. 348.

Die Versuche der fabrikmässigen Gewinnung des Aluminiums in der gedachten Weise stiessen aber auf unüberwindbare Hindernisse. Es war kein geeignetes Material zur Herstellung der Schmelz- und Elektrolysirgefässe aufzufinden, indem die sämmtlichen in Anwendung gebrachten Materialien bei der Erhitzung der gedachten Gefässe von aussen durch die zu elektrolysirenden Haloidsalze des Aluminiums und das ausgeschiedene Metall angegriffen wurden und das letztere verunreinigten[2]). (Tiegel aus feuerfestem Thon, Graphit, Porzellan führen in Folge ihres Gehaltes an Silicaten bei der Berührung mit dem Aluminium Silicium in dasselbe. Tiegel aus Thon und Graphit sind gegen das Natrium-Aluminiumchlorid nicht widerstandsfähig. Tiegel aus gepresster Kohle können wegen ihrer Porösität ohne dichte Umhüllung nicht von aussen erhitzt werden. Metalle sind nicht feuerbeständig genug, werden durch die geschmolzenen Massen angegriffen und legiren sich mit dem Aluminium.) Dabei erwies sich die Kohle nicht geeignet als Kathodenmaterial. (Nach Borchers[3]) wird der

[1]) Borchers, Elektro-Metallurgie, S. 114.
[2]) Borchers, Elektro-Metallurgie, S. 115.
[3]) l. c.

Digitized by Google

Zusammenhang der Kohlentheilchen von als Kathoden benutzten Kohlenstäben oder Tiegeln durch das Eindringen von Metall in die Poren derselben so stark gelockert, dass dieselben scheinbar ins Schmelzen gerathen.)

Es hat daher keins der Verfahren, welche das Schmelzen der zu elektrolysirenden Aluminiumverbindungen und das Erhalten derselben im geschmolzenen Zustande während der Elektrolyse durch Erhitzen der sie enthaltenden Schmelz- bzw. Elektrolysirgefässe von aussen bewirkte, das vorgesteckte Ziel erreicht. (Dieselben können daher auch hier übergangen werden.)

Erst durch Erzeugung der zum Schmelzen und Flüssigerhalten der geschmolzenen Aluminiumverbindungen erforderlichen Wärme im Innern der betreffenden Gefässe mit Hülfe des elektrischen Stromes ist die fabrikmässige Darstellung des Aluminiums auf elektrometallurgischem Wege ermöglicht worden. (Nur bei Anwendung des in der neuesten Zeit vorgeschlagenen Aluminiumsulfids als Material für die Elektrolyse soll die Schmelzung dieses in Chlorkalium oder Chlornatrium gelösten Körpers und die Erhaltung desselben im geschmolzenen Zustande auch vortheilhaft durch äussere Erhitzung bewirkt werden können.)

Die Wärmeerzeugung mit Hülfe des elektrischen Stromes lässt sich sowohl durch Bildung eines elektrischen Lichtbogens in den Schmelz- bzw. Elektrolysirgefässen als auch durch Einschalten der zu schmelzenden und zu zersetzenden Massen (des Elektrolyten) als Widerstand in den Stromkreis bewirken.

Die letztere Art der Wärmeerzeugung hat sich bei Weitem vortheilhafter erwiesen als die Wärmeerzeugung mit Hülfe des Lichtbogens. Der Lichtbogen hat, auch wenn er schwach ist, eine bei Weitem höhere Temperatur, als sie für das Schmelzen der Aluminiumverbindungen und das Flüssigerhalten derselben erforderlich ist, so dass bei Anwendung desselben ein grosser Theil Wärme unbenutzt verloren geht. Ausserdem ist die Erhitzung durch denselben auf einen sehr kleinen Raum beschränkt, wodurch eine gleichmässige Erwärmung grösserer Mengen der Aluminiumverbindungen erschwert wird.

Diese Uebelstände treten bei der Erzeugung der Wärme durch den Leitungswiderstand der zu elektrolysirenden Aluminiumverbindungen nicht ein. Der Leitungswiderstand derselben im geschmolzenen Zustande ist gross genug, um beim Durchleiten der geeigneten Strommenge auch schwer schmelzbare Stoffe durch die erzeugte Wärme zu schmelzen und im geschmolzenen Zustande zu erhalten. Dabei wird, auch wenn die in die flüssige Masse eintauchenden Elektroden einen geringeren Flächeninhalt besitzen als der Querschnitt des Bades, der Elektrolyt gleichmässig erhitzt.

Man wendet daher gegenwärtig grundsätzlich diese letztere Art der Erhitzung an.

Die Erhitzung der Aluminiumverbindungen durch die Stromwärme

Digitized by Google

in dem Schmelz- bzw. Elektrolysirgefässe ist zuerst bei der Herstellung von Legirungen des Aluminiums zur Anwendung gebracht worden und zwar 1884 durch die Gebrüder Cowles und 1887 durch Héroult.

Die Gebrüder Cowles führten den Strom durch ein Gemenge von Thonerde und Kohle, während Héroult die Thonerde (ohne Kohlenzusatz) durch den Strom schmolz und elektrolysirte. In beiden Fällen wurde Aluminium abgeschieden und mit Kupfer legirt.

Bei dem Verfahren der Gebrüder Cowles, welches bei der Herstellung der Aluminiumlegirungen des Näheren dargelegt ist, gehen, wie bereits erwähnt, die Ansichten darüber auseinander, ob die Wirkung des Stromes lediglich eine elektrothermische (in Folge deren die Thonerde durch die derselben beigemengte Kohle zu Metall reducirt wird) oder auch gleichzeitig eine elektrolytische ist (in Folge deren die Thonerde in Aluminium und Sauerstoff zerlegt wird). Die Erfinder selbst nahmen an, dass das Aluminium weder durch Kohle aus der Thonerde reducirt noch durch Elektrolyse aus derselben ausgeschieden werde, sondern dass bei der hohen Temperatur eine Dissociation der Thonerde, unterstützt und fixirt durch die Kohle, eintrete.

Bei dem Verfahren von Héroult, welches Kohlenstäbe als Anoden und geschmolzene (mit dem Aluminium zu legirende) Metalle als Kathoden benutzt, findet in der That eine elektrolytische Zerlegung der vorher durch den Strom geschmolzenen Thonerde statt. Auch in den Patentschriften von Héroult wird die elektrolytische Wirkung des Stromes hervorgehoben[1]).

Obwohl der Héroult'sche Apparat zur Herstellung von Legirungen des Aluminiums dient, so verdient er, da er auch bahnbrechend für die Herstellung des Reinaluminiums geworden ist, schon hier eine genauere Darlegung. Die Einrichtung desselben ist aus den Figuren 349 und 350 ersichtlich[2]).

Das Schmelzungs- und Zersetzungsgefäss ist ein Kasten aus Gusseisen a, welcher inwendig mit einem starken Futter A aus Kohlenplatten versehen ist. Die Kohlenplatten sind unter sich durch einen Kitt aus Theer, Zuckersyrup oder Fruchtzucker verbunden. Um das Kohlenfutter mit dem Kasten in möglichst gute Berührung zu bringen, giesst man den letzteren um das erstere herum. Beim Erkalten schliesst sich dann das Metall dicht an das Kohlenfutter an. Das Leitungskabel für den negativen Strom wird durch Stifte a_1 aus Kupfer mit dem Kasten in leitende Verbindung gesetzt. Die positive Elektrode B besteht aus einer Anzahl von Kohlenplatten b, b_1, b_2 u. s. f., welche in das Schmelz- und Zersetzungs-

[1]) Französ. P. 170 003 v. 15. April 1887. Belg. P. 77 100 v. 16. April 1887. Engl. P. 7426 v. 21. Mai 1887. D.R.P. 47 165 v. 8. December 1887. U. S. A. P. 387 876 v. 14. Aug. 1888.

[2]) Schweizer Bauzeitung 1888. 28.

[3]) Borchers, Elektrometallurgie, S. 134.
Dammer, Chem. Techn., Bd. II, S. 223.

Digitized by Google

gefäss eintauchen. Die Kohlenplatten sind entweder dicht zusammengelegt oder es sind Zwischenräume zwischen denselben gelassen, welche mit leitenden Körpern (Kupfer oder weicher Kohle) ausgefüllt sind. Am oberen Ende sind die Kohlenplatten durch das Rahmenstück g, in der Mitte durch das Rahmenstück h zusammengehalten. Das Rahmenstück g besitzt eine Oese e, in welcher eine Kette befestigt werden kann. Durch die letztere wird die Elektrode eingestellt und kann nach Bedarf in die

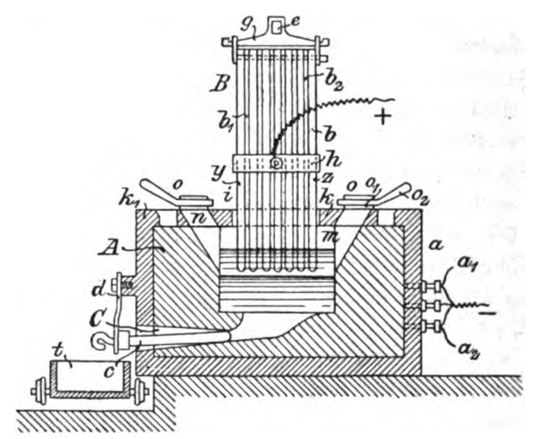


Fig. 349.

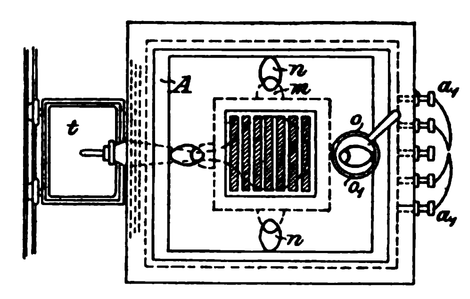


Fig. 350.

Höhe gezogen oder herabgelassen werden. An dem Rahmenstück h wird das Leitungskabel für den positiven Strom befestigt.

Der Kasten wird an seinem oberen Ende durch Graphitplatten geschlossen, welche die erforderlichen Oeffnungen zum Durchführen des die Anode darstellenden Kohlenbündels, zum Einführen des zur Herstellung der gewünschten Legirung erforderlichen Materials und zum Ablassen der bei dem Prozesse entwickelten Gase besitzen. i ist die Aussparung zum Einführen der Anode. n und m sind die Oeffnungen zum Einführen des gedachten Materials und zum Ablassen der Gase. o und o_1 sind die mit Handgriffen versehenen Platten zum Verschluss der letztgedachten Oeffnungen. Der Zwischenraum zwischen dem oberen Rande des Kastens und

der den ersteren bedeckenden Graphitplatte ist mit Holzkohlenpulver ausgefüllt. An der tiefsten Stelle des Bodens mündet in den Kasten ein Canal C zum Abstechen der Aluminiumlegirung in die mit Kohle gefütterte Form t, in welcher die Legirung die Gestalt eines Blocks erhält. Als Verschluss des Canals C dient ein am Bügel d befestigter Kohlenstab c.

Der Betrieb geschieht wie folgt. Man füllt zerkleinertes Kupfer auf den Boden des Gefässes, senkt das Kohlenbündel, schliesst den Stromkreis und bringt das Kupfer mit Hülfe des elektrischen Lichtbogens zum Schmelzen. Auf das geschmolzene Kupfer, welches nun die Kathode bildet, setzt man Thonerde. Dieselbe schmilzt, wird als geschmolzene Masse leitend und in Folge dessen durch den durch dieselbe hindurchgehenden Strom in Aluminium und Sauerstoff zersetzt. Das Aluminium geht zum Kupfer und bildet mit demselben Aluminiumbronze, während der Sauerstoff zur Anode geht und mit dem Kohlenstoff derselben Kohlenoxydgas bildet. Das letztere entweicht durch die oben erwähnten Oeffnungen. Die Legirung wird von Zeit zu Zeit unter Herausnehmen der Anode aus dem Bade abgestochen, während Thonerde und Kupfer nach Bedarf nachgefüllt werden. Die Anode wird dem Widerstande entsprechend höher oder tiefer gestellt.

Die zur Anwendung gebrachte Stromstärke beträgt 13000 Ampère bei einer Spannung von 12 bis 15 Volt.

Die bei diesem Prozesse aus der Thonerde abgeschiedenen Mengen von Aluminium entsprechen den Formeln $Al_6 O_3$, $Al_4 O_3$ oder $Al O$. Es muss daher, da der Prozess lediglich ein elektrolytischer ist, angenommen werden, dass bei der zur Anwendung gebrachten Temperatur (Blauglut) das Aluminium mit geringeren Mengen von Sauerstoff als in der Thonerde verbunden ist.

Durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel für die Thonerde sowie sonstiger geeigneter Elektrolyte sowohl als auch durch Anwendung eines passenden Kathodenmaterials ist es in der neuesten Zeit gelungen, auch reines Aluminium mit ähnlich eingerichteten Apparaten herzustellen.

Als Material für die Herstellung des reinen Aluminiums durch Elektrolyse dienen Lösungen von Aluminiumoxyd in geschmolzenen Haloidsalzen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und des Aluminiums selbst, geschmolzene Gemische von Aluminiumfluorid oder Aluminiumoxyfluorid mit Alkalicarbonaten sowie geschmolzene Lösungen von Aluminiumsulfiden in Alkalichloriden.

Nun wird die fabrikmässige Herstellung des Aluminiums hinsichtlich der näheren Ausführung sowohl wie hinsichtlich der Apparate und der ökonomischen Ergebnisse geheim gehalten. Bei der Darlegung der einzelnen Verfahren hat sich der Verfasser daher auf die in der Litteratur und in den betreffenden Patentschriften enthaltenen Angaben beschränken und auch hier noch eine sorgfältige Auswahl treffen müssen.

Digitized by Google

Die Herstellung des Aluminiums aus Lösungen von Thonerde in geschmolzenen Haloidsalzen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und des Aluminiums selbst.

Bei diesem Verfahren arbeitet man in ähnlicher Weise wie bei dem gedachten Verfahren von Héroult. Die Thonerde wird durch die Einwirkung des Stromes geschmolzen und löst sich in den geschmolzenen Haloidverbindungen. Durch den Strom wird sie dann in Aluminium und Sauerstoff zerlegt. Das Aluminium scheidet sich an der aus einem gekühlten Metall bestehenden Kathode ab, während der Sauerstoff sich mit der Kohle der Anode zu Kohlenoxydgas verbindet. In dem Maasse, wie Aluminium ausgeschieden wird, führt man frische Thonerde zu.

Um ein reines Metall zu erhalten, darf nur sehr reine Thonerde angewendet werden. Dieselbe wird meistens aus dem Bauxit, welcher stets durch Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt ist, gewonnen. Derselbe wird mit Soda geglüht; das hierbei entstandene Natriumaluminat wird durch Wasser ausgelaugt und dadurch von dem das Eisenoxyd, die Kieselsäure und sonstige Verunreinigungen enthaltenden Rückstande getrennt.

Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lauge wird die Thonerde als Hydroxyd niedergeschlagen, während gleichzeitig die Soda neugebildet wird und wieder zur Verwendung gelangt. Das Aluminiumhydroxyd wird durch Erhitzen in Thonerde übergeführt.

Auch gewinnt man Thonerde durch Glühen von Aluminiumsulfat bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure.

Nach Borchers[1]) soll man bei Anwendung von Lösungen der Thonerde in geschmolzenen Haloidsalzen (Chloriden und Fluoriden) der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und des Aluminiums selbst zur Herstellung des reinen Aluminiums als Schmelz- bzw. Elektrolysirgefässe flache, eiserne, oben offene, mit einem Futter aus schwer schmelzbaren reinen Aluminiumverbindungen versehene Cylinder benutzen. Als Anoden sollen zusammengefügte Kohlenplatten, als Kathoden kühlbare, durch den Boden der betreffenden Gefässe eingeführte Metallkörper dienen. Die Wandungen der Gefässe sollen derartig gekühlt werden, dass das Futter von den geschmolzenen Massen nicht angegriffen wird. Der Betrieb ist ein continuirlicher, indem der Aluminiumgehalt der geschmolzenen Massen in dem Maasse, wie Aluminium aus denselben ausgeschieden wird, durch Zusatz frischer Mengen von Thonerde ersetzt wird. Zum Schmelzen der letzteren und zum Flüssigerhalten der Schmelze soll eine sehr hohe Stromdichte (etwa 25 000 Ampère auf 1 qm Kathodenfläche) angewendet werden. Um das Zurückgehen von bereits ausgeschiedenem Metall in den Elektrolyten unter Bildung von niedrigeren Oxydationsstufen des Aluminiums so-

[1]) Elektrometallurgie, S. 153.

Digitized by Google

wie die Reduction und Verflüchtigung von Alkalimetallen zu verhindern, soll die Temperatur des Elektrolyten so niedrig wie möglich gehalten werden.

Ein von Borchers für Versuchszwecke angegebener Apparat, mit welchem er befriedigende Resultate erzielt hat, ist aus der Figur 351 ersichtlich[1]). T ist das cylindrische Schmelz- und Zersetzungsgefäss. Dasselbe besteht im Mantel aus Eisen, im Boden aus Schamott. F ist das

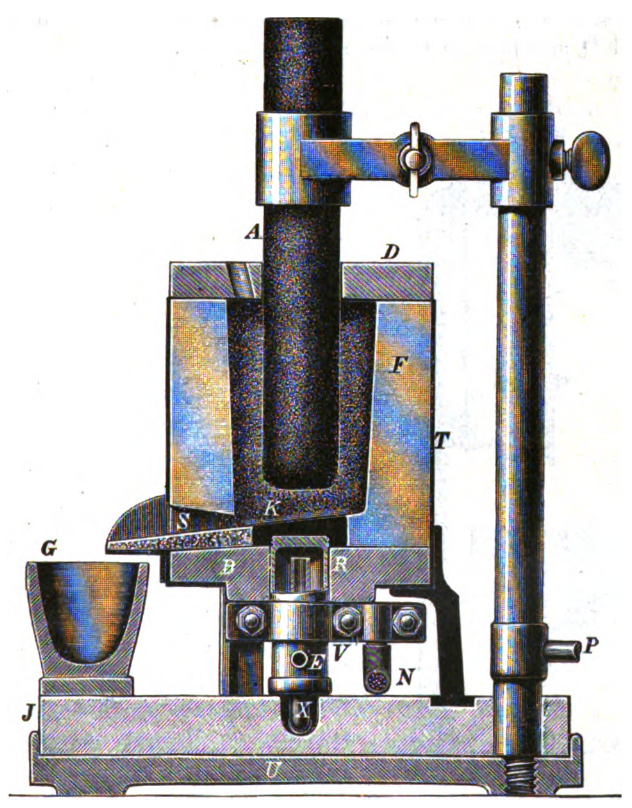


Fig. 351.

aus Thonerde oder einer sonstigen schwer schmelzbaren Aluminiumverbindung hergestellte Futter des Gefässes. In das Futter des Bodens ist als Kathode die Stahlplatte K eingelegt. Dieselbe wird durch das eingeschraubte, aus Kupfer hergestellte Kühlrohr R, in welchem Wasser circulirt, vor dem Schmelzen geschützt. Das kalte Wasser tritt durch das Rohr E in R ein, steigt in die Höhe, gelangt in das Rohr X und fliesst in erwärmtem Zustande durch dasselbe ab. Das negative Kabel N ist durch die Klammer V mit dem Rohre R verbunden, welches letztere mit der

---

[1]) Borchers, Elektrometallurgie, S. 147, Fig. 86.

Digitized by Google

Stahlplatte K in leitender Verbindung steht. A ist die aus Kohle bestehende Anode. Dieselbe ist durch eine Klammer aus Eisen mit einer Eisenstange, welche in der Eisenplatte U festgeschraubt ist, verbunden. Die Zuführung des Stroms geschieht durch die Kupferstange P, welche durch eine Muffe aus Kupfer mit der gedachten Eisenstange verbunden ist. Von derselben ist das Gefäss durch die Schamottplatte J isolirt. Das ausgeschiedene Aluminium wird zeitweise durch das Stichloch S in die Gussform G abgelassen, während die bei dem Prozesse gebildeten Gase durch im Deckel D angebrachte Oeffnungen entweichen.

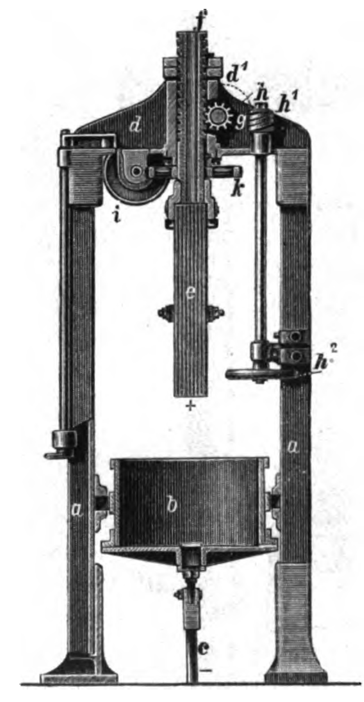


Fig. 352.

Das Futter des Apparates soll in Folge der Abkühlung der Gefässwände durch die Luft nicht angegriffen werden. Bei dauerndem Betriebe mit hohen Stromdichten soll Wasserkühlung mit Hülfe von um das Gefäss gelegten oder in das Futter eingelassenen Kühlkörpern angewendet werden.

Bei der Inbetriebsetzung des Apparates legt man zuerst eine kleine Menge Aluminium auf den Boden desselben und schmilzt dasselbe durch Annäherung der Anode an die Kathode. Das Aluminium bildet nun die Kathode. Alsdann führt man den Elektrolyten ein. Derselbe schmilzt und bildet eine die Anode von der Kathode trennende flüssige Schicht, welche durch den Strom in Aluminium und Sauerstoff zerlegt wird. In dem Maasse, wie der Elektrolyt verbraucht wird, setzt man Thonerde mit entsprechenden Mengen des Lösungsmittels nach.

Ein von Kiliani angegebener Apparat (D.R.P. 50508 v. 21. April 1889) mit drehbarer Anode ist aus der Figur 352 ersichtlich[1]). b ist das von den Säulen a getragene Schmelz- bzw. Elektrolysirgefäss. e ist die mit der Spindel f verbundene Anode. Die Spindel ist mit ringförmigen Zähnen versehen, in welche das Zahnrad g eingreift. Dasselbe kann vermittelst des Handrades h^2 und der Schnecke h h^1 bewegt werden, so dass die Anode höher oder tiefer gestellt werden kann. Die Drehung der Anode erfolgt vermittelst der Schnecke i und des auf die Spindel aufgekeilten Schneckenrades k. Der positive Strom wird durch Bürsten in die Spindel und dann an die Anode geleitet, während der negative Strom

[1]) Borchers, l. c., S. 149.

Digitized by Google

durch die Stange c geführt wird. Während der Elektrolyse wird die in den Elektrolyten eintauchende Anode e in fortwährender Drehung gehalten. Ueber das Futter des Gefässes und den als Kathode dienenden Metallpol sind Angaben nicht gemacht.

Das Verfahren von Charles Hall[1]) besteht darin, eine Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith der Elektrolyse zu unterwerfen. Hall nimmt an, dass die Thonerde elektrolysirt wird, während die Fluoride unverändert bleiben[2]). Die Ausführung des Verfahrens wird geheim gegehalten. Es lässt sich daher auch die Frage, inwieweit der Prozess nach den in den verschiedenen Patentschriften enthaltenen Angaben ausgeführt wird, nicht beantworten. Der Inhalt der Patentschriften (Amerik. Patent No. 400 766 und No. 400 664 vom 2. April 1889, No. 400 665, No. 400 666, No. 400 667) ist von Borchers[3]) einer eingehenden Kritik unterworfen worden. Thatsache ist, dass das Verfahren auf den Werken der Pittsburg Reduction Company ausgeführt wird und dass dieselbe 1894 täglich eine Erzeugung von 1 t Aluminium hatte[4]). Dieselbe beabsichtigt, von den Niagarafällen 6500 elektr. Pferdekraft zur Herstellung von Aluminium nach dem gedachten Verfahren nutzbar zu machen.

Nach neueren Angaben von Dr. Charles Hahn[5]) besteht der Elektrolyt, in welchem die Thonerde aufgelöst wird, aus einer geschmolzenen Mischung von Kryolith, Flussspath und Fluoraluminium. Das Gefäss für die Elektrolyse besteht aus Gusseisen und ist mit Kohle ausgelegt. Die negative Elektrode besteht aus Kohle, die Anode aus Kupfer oder Platin. Der Zusatz der Thonerde erfolgt in Mengen von je 4 bis 5 kg. Das Schmelzen und Flüssigerhalten der Massen erfolgt lediglich durch die Stromwärme ohne Zuhülfenahme äusserer Erhitzung. Im Falle der Heizung und Flüssigerhaltung der Massen von aussen soll eine Spannung von 5 Volt zur Ueberwindung des inneren Widerstandes und zur Elektrolyse der Thonerde genügen.

Aus der reinen Thonerde, welche 53 % Aluminium und 47 % Sauerstoff enthält, sollen durch diesen Prozess 50 % Aluminium gewonnen werden.

Ein Verfahren von Joseph B. Hall (The Engineering and Mining Journal 1895, S. 581) schlägt die Elektrolyse von Thonerde in einem aus Chloraluminium, Chlornatrium und Chlorlithium bestehenden Bade vor. Die zu zersetzende Thonerde wird von der Anode geliefert, welche letztere aus einem Gemenge von Thonerde und Kohle hergestellt ist. Beim Durch-

---

[1]) The Mineral Industry 1893, p. 7.
[2]) Journ. of the Frankl. Inst., Bd. 98, 319 u. 391.
[3]) Elektrometallurgie, S. 136.
[4]) The Mineral Industry 1893, S. 7.
[5]) Die Elektrometallurgie des Aluminiums in Amerika. Zeitschr. f. Elektrotechnik v. 1. Sept. 1895, S. 478.

Digitized by Google

leiten des Stroms durch den Stromkreis soll sich die Thonerde der Anode im Bade gleichmässig vertheilen und zerlegt werden. Der hierbei ausgeschiedene Sauerstoff soll die Kohle der Anode zu Kohlensäure oxydiren. Die Zersetzungszelle stellt ein aus Kohle oder aus einem Gemenge von Kohle und Thonerde bestehendes, mit einer Hülle von Eisen umgebenes Gefäss dar, auf dessen Boden sich das ausgeschiedene Metall ansammelt und von wo es durch ein Stichloch zeitweise abgelassen werden kann.

Die mit diesem Verfahren angestellten Versuche sollen günstig ausgefallen sein.

Das Verfahren von Minet besteht in der Elektrolyse eines geschmolzenen Bades, welches Aluminiumfluorid als einfaches Salz oder als Doppelsalz enthält, wobei das Bad durch Thonerde oder durch Bauxit erneuert wird.

Minet ist der Ansicht, dass das Aluminiumfluorid der eigentliche Elektrolyt ist und dass das bei der Zersetzung desselben entbundene Fluor mit der Thonerde neues Fluoraluminium bildet und so das Bad unverändert erhält.

Die ersten Versuche mit diesem Verfahren wurden zu Creil in Frankreich (Dep. Oise) ausgeführt, wo ein geschmolzenes Gemenge von 40 % Kryolith und 60 % Chlornatrium elektrolysirt und das Bad durch entsprechende Mengen von Thonerde oder Bauxit erneuert wurde.

[Aluminiumchlorid-Natriumchlorid (Al_2Cl_6, 3 Na Cl), welches Doppelsalz gleichfalls versucht wurde, erwies sich als zu flüchtig, während Aluminium-Natriumfluorid sich bei der für die Elektrolyse erforderlichen Temperatur von 800 bis 1000° nur in sehr geringem Maasse verflüchtigte und gleichzeitig einen genügenden Grad von Flüssigkeit zeigte.]

Da die Ausführung des Verfahrens geheim gehalten wird, so entzieht sich dieselbe der Beurtheilung. Die Angaben in der Patentschrift (Engl. P. No. 10057 von 1887) sind von Borchers[1]) eingehend kritisirt worden.

Das Verfahren steht zu St. Michel in Savoyen in Anwendung, wo von einer Wasserkraft von 30000 Pferden vorläufig 6000 Pferde für dasselbe verwendet werden sollen. Als negative Elektrode soll ein mit Kohle gefüttertes Gefäss dienen. An der Oberfläche des Kohlenfutters soll sich ein dünner Ueberzug von Aluminium bilden, welcher das erstere vor schneller Zerstörung schützt. In Folge dessen soll das Futter 20 bis 30 Tage halten. Das Bad soll durch zeitweisen Zusatz eines Gemenges von 48,2 Th. entwässertem Thonerdehydrat, 24,3 Th. Kryolith, 27,5 Th. Aluminiumoxyfluorid nebst entsprechenden Mengen von Kochsalz erneuert werden[2]).

Nach Minet[3]) soll man mit einer Stromstärke von 1500 Ampère arbeiten; die Spannung am Bade soll 4,55 Volt betragen. Zur Gewinnung

[1]) l. c. S. 142.

[2]) Oesterr. Zeitschr. f. B. u. H. 1893, S. 491.

[3]) C. r. 110, 1890, 342, 1190. 1891, 231, 1215.

Digitized by Google

von 1 kg Aluminium pro Stunde sollen 30,3 Pferdekraft erforderlich sein. Da aber bei der Umsetzung der mechanischen Arbeit in Elektricität ein Kraftverlust von 12 % stattfindet, so ist die Pferdekraft nicht zu 736 V.C., sondern zu 650 Volt Coulomb anzunehmen; es würden daher zur Herstellung von 1 kg Aluminium in der Stunde 35,4 Pferdekraft erforderlich sein. Unter dieser Voraussetzung würden pro Stundenpferdekraft 28,2 g Aluminium geliefert werden.

Brand[1]) berechnet, dass in diesem Falle von der aufgewendeten Kraft nur 58 % ausgenutzt werden. [Nach dem Faraday'schen Gesetz erhält man mit 1 Ampère in der Stunde 0,337 g Aluminium. Nach der Theorie sind zur Herstellung von 1 kg Aluminium in der Stunde

$$4{,}55 \text{ Volt} \times \frac{1000}{0{,}337} \text{ Ampère} = 4{,}55 \text{ Volt} \times 2967{,}4 \text{ Ampère}$$

erforderlich. In Wirklichkeit sind aber

$$650 \text{ V.C.} \times 35{,}4 \text{ H.P.}$$

verbraucht worden.

Die Ausnutzung der in Wirklichkeit verwendeten Kraft ist daher

$$\frac{4{,}55 \text{ Volt} \times 2967{,}4 \text{ Amp.}}{650 \text{ V.C.} \times 35{,}4 \text{ H.P.}} = 0{,}58.]$$

Die geringe Ausnutzung der aufgewendeten Kraft liegt nach Hampe hauptsächlich darin, dass ein Theil des ausgeschiedenen Aluminiums in statu nascendi durch die Fluoride wieder gelöst wird.

Borchers[2]) nimmt auf Grund seiner Versuche an, dass bei der Elektrolyse einer Lösung von Aluminiumoxyd in geschmolzenen Haloidsalzen (der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und des Aluminiums selbst) bei einer Spannung im Bade von 9 bis 10 Volt und einer Stromdichte von 25 000 Ampère per qm Kathodenoberfläche $^2/_3$ kg Metall für 24 elektrische Pferdekraft-Stunden ausgeschieden werden.

Bei der directen Elektrolyse der Thonerde berechnet Brand[3]) auf Grund der Annahme, dass in Neuhausen mit 1 Pferdekraft (650 V.C.) in der Stunde 20 g Aluminium erhalten werden, die Ausnutzung der Kraft zu 13,4 %. Die übrigen 86,6 % der aufgewendeten Arbeit sollen zum grössten Theil bei der Ueberwindung der Widerstände in Wärme umgesetzt werden.

Das Verfahren von Kleiner-Fiertz (D.R.P. No. 42 022 von 1886) bedient sich des Lichtbogens, um Doppelfluoride des Aluminiums (Alkalidoppelfluoride), in welchen Thonerde aufgelöst wird, zu schmelzen und zu zerlegen. Die Schmelz- bzw. Zersetzungsgefässe sind mit Bauxit oder Thon gefüttert. Die Einrichtung des Apparates ist aus den Figuren 353

[1]) Dammer, Chem. Techn., Bd. 4, S. 225.
[2]) l. c., S. 152.
[3]) l. c., S. 226.

Digitized by Google

und 354[1]) ersichtlich. B ist das mit geschmolzenem Kryolith gefüllte und mit Bauxit oder Thon ausgefütterte Schmelz- und Zersetzungsgefäss. A ist die Anode, K die Kathode. Beide Elektroden sind verstellbar. Die Bewegung der Anode wird durch einen belasteten Hebel und ein Solenoid geregelt, welches letztere mit einem seine Bewegungen begrenzenden, in eine Flüssigkeit eintauchenden Kolben verbunden ist. Durch den Strom wird das Aluminium an der negativen Elektrode abgeschieden. Der Elek-

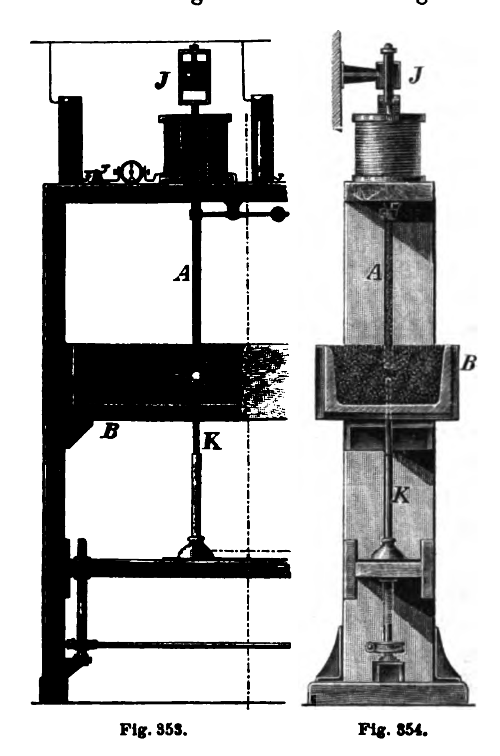


Fig. 353. Fig. 354.

trolyt erneuert sich durch Aufnahme von Thonerde aus dem Futter des Gefässes.

Der Lichtbogen ist, wie erwähnt, theuer und in seiner Wirkung nur auf einen kleinen Raum beschränkt. Die geschmolzenen Massen bilden leicht mit dem kalten Materiale Krusten, so dass ein regelmässiger Betrieb nur sehr schwierig durchzuführen ist.

Das Verfahren scheint desshalb eine definitive Anwendung nicht gefunden zu haben.

[1]) Borchers, l. c., S. 129.

Digitized by Google

Herstellung des Aluminiums aus geschmolzenen Gemischen von Aluminiumfluorid oder Aluminiumoxyfluorid mit Alkalicarbonaten.

Grabau[1]) unterwirft ein geschmolzenes Gemisch von Fluoraluminium (oder Aluminiumoxyfluorid) und Soda oder Pottasche der Elektrolyse und gewinnt hierbei ausser dem Aluminium Alkalifluoride oder Kryolith. Das Schmelzen und Zersetzen des Gemisches soll mit Hülfe des elektrischen Lichtbogens bewirkt werden. In dem Schmelz- und Zersetzungsbehälter wird zuerst Kryolith eingeschmolzen und dann eine Mischung von Fluoraluminium und Soda in das Bad eingetragen. Die Anode besteht aus Kohle, die Kathode aus Metall, am besten aus Aluminium. Bei der Elektrolyse scheidet sich an der Kathode Aluminium ab, während sich an der Anode Kohlensäure entwickelt. Dieselbe rührt zum Theil von der Oxydation der Anode durch die geschmolzenen Massen, zum Theil von der Einwirkung des Fluoraluminiums auf die Soda her. Anstatt Fluoraluminium lässt sich auch das leicht herstellbare Aluminiumoxyfluorid verwenden.

Die Mischungsverhältnisse zwischen Fluoraluminium bzw. Aluminiumoxyfluorid einerseits und den Carbonaten der Alkalien andererseits hängen davon ab, ob man Fluoraluminium oder Kryolith als Nebenerzeugnisse gewinnen will.

Bei Anwendung von Fluoraluminium lässt sich der chemische Vorgang, falls man Fluornatrium als Nebenerzeugniss gewinnen will, durch die Gleichung

$$2\,Al_2Fl_6 + 6\,Na_2CO_3 + \underset{\text{(Anode)}}{3\,C} = 4\,Al + 12\,NaFl + 9\,CO_2$$

veranschaulichen; falls man Kryolith als Nebenerzeugniss gewinnen will, dagegen durch die Gleichung:

$$4\,Al_2Fl_6 + 6\,Na_2CO_3 + \underset{\text{(Anode)}}{3\,C} = 4\,Al + 2\,(Al_2Fl_6 \,.\, 6\,NaFl) + 9\,CO_2.$$

Bei Anwendung von Aluminiumoxyfluorid (Al_2OFl_4) gestaltet sich der chemische Vorgang, falls man Fluornatrium als Nebenerzeugniss gewinnen will, in der nachstehenden Weise:

$$2\,Al_2OFl_4 + 4\,Na_2CO_3 + \underset{\text{(Anode)}}{3\,C} = 4\,Al + 8\,NaFl + 7\,CO_2;$$

während er, wenn man Kryolith als Nebenerzeugniss gewinnen will, wie folgt verläuft:

$$3\,Al_2OFl_4 + 3\,Na_2CO_3 + \underset{\text{(Anode)}}{3\,C} = 4\,Al + Al_2Fl_6 \,.\, 6\,NaFl + 6\,CO_2.$$

Borchers[2]) stellt es als wahrscheinlich hin, dass die lebhafte Entwickelung von Kohlensäure, welche beim Schmelzen eines Gemisches von

[1]) D.R.P. No. 62 851 von 1891.

[2]) l. c., S. 150.

Digitized by Google

Fluoriden des Aluminiums und Alkalicarbonaten eintritt, durch die nachstehende Reaction herbeigeführt wird:

$$Al_2 Fl_6 + 3 Na_2 CO_3 = Al_2 O_3 + 6 Na Fl + 3 CO_2.$$

Hiernach würde der Elektrolyt eine Lösung von Aluminiumoxyd in Alkalifluoriden darstellen.

Als Vortheile dieses Verfahrens werden die Reinheit des gewonnenen Aluminiums bei Verwendung von leicht herzustellendem eisen- und siliciumfreiem Materiale und die Gewinnung von Kryolith als Nebenerzeugniss hervorgehoben.

Nach Borchers[1]) ist die Anwendung des Lichtbogens mit den beim Kleiner-Fiertz'schen Verfahren angeführten Uebelständen verbunden.

Das Verfahren, welches im Kleinen sehr gut verläuft, soll in Trotha bei Halle in Anwendung stehen. Zur Zeit ist noch kein nach demselben hergestelltes Aluminium auf den Markt gebracht worden.

Zur Herstellung von reinem Fluoraluminium, welches für die Gewinnung von reinem Aluminium unumgänglich nothwendig ist, sowie zur Herstellung von eisenfreiem Fluoraluminium, sind von Grabau Verfahren angegeben worden.

Zur Herstellung von reinem Fluoraluminium (D.R.P. No. 69791) wird möglichst eisenarmer, gepulverter, calcinirter Thon in mässigem Ueberschusse mit Flusssäure von 12 % Gehalt oder mit entsprechend starker Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt. Bei Anwendung von Flusssäure muss die Temperatur durch Abkühlung auf 95° gehalten werden, während bei Anwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure die Reaction durch Erwärmen befördert werden muss.

Sobald die Masse neutral geworden ist, was nach wenigen Minuten der Fall ist, wird die jetzt aus Fluoraluminium bestehende Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur von dem verbliebenen Rückstande (welcher aus hydratischer Kieselsäure und zersetztem Thon besteht) abfiltrirt. Durch Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser gewinnt man noch die in demselben verbliebene Fluoraluminiumlösung. Nach diesem Verfahren soll man 95 % der angewendeten Flusssäure zur Bildung von Fluoraluminium ausnutzen[2]).

Zur Herstellung von eisenfreiem Fluoraluminium (D.R.P. No. 70155) wird eisenhaltige Fluoraluminiumlösung zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Blei, Arsen und sonstige durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle auszuscheiden und vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren. (Die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul ist erforderlich, weil andernfalls Eisenfluorid in die zu gewinnenden Krystalle von Fluoraluminium übergehen würde.)

Die von dem Rückstande abfiltrirte Lösung wird angesäuert (um das Niederfallen von Spuren von Schwefeleisen bei der folgenden Abkühlung

[1]) l. c., S. 130.

[2]) Zeitschr. für angew. Chemie 1893, S. 462.

Digitized by Google

zu verhindern) und dann in Gefässen aus Aluminiumblech abgekühlt. Hierbei scheidet sich aus derselben wasserhaltiges krystallinisches Fluoraluminium ($Al_2 Fl_6$, $18 H_2O$) aus. Die Krystallisation ist beendigt, wenn die mit Beginn derselben steigende Temperatur durch fortgesetzte Kühlung auf 0° gesunken ist. Die Masse wird nun in Nutschen oder Schleudern in Mutterlauge und Krystalle geschieden, welche letzteren durch Decken mit eiskaltem Wasser gewaschen werden.

Herstellung des Aluminiums aus geschmolzenen Lösungen von Aluminiumsulfid in Alkalichloriden.

Die Herstellung des Aluminiums aus Aluminiumsulfid, welche zur Zeit in Neuhausen in der Schweiz in Anwendung stehen soll, ist von Bucherer in Cleveland und andererseits von der Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft in Neuhausen angegeben worden.

Bucherer in Cleveland (Ohio, U. S. A.) (D.R.P. No. 63 995 vom 18. November 1890) wendet das Schwefelaluminium in der Form von Doppelsulfiden desselben mit den Alkalien oder alkalischen Erden an. Dieselben werden in einem Bade von geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden der Alkalien bzw. alkalischen Erden oder von Mischungen derselben gelöst der Elektrolyse unterworfen. Als beste Lösungsmittel werden Chlornatrium oder Chlorkalium oder eine Mischung dieser Salze empfohlen. Die gedachten Doppelsulfide sollen sich leichter und billiger darstellen lassen als das Schwefelaluminium und ein sehr reines Aluminium liefern. Bei der Elektrolyse, welche einen Strom von verhältnissmässig geringer Spannung erfordert, scheidet sich das Aluminium an der Kathode ab.

Die Herstellung der Doppelsulfide des Aluminiums geschieht nach Bucherer durch Erhitzung von Aluminiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd mit Sulfiden oder Polysulfiden der Alkalien oder alkalischen Erden und einem Ueberschusse von Schwefel und Kohle. Die Reaction soll verlaufen wie folgt:

$$3 Na_2 S + Al_2 O_3 + 3 C + 3 S = Na_6 Al_2 S_6 + 3 CO.$$

Reines Schwefelaluminium will Bucherer durch längeres Einwirkenlassen von Schwefeldämpfen auf ein in einer Thonretorte zur Weissglut erhitztes Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle herstellen. Der chemische Vorgang soll nach der Gleichung

$$Al_2 O_3 + 3 C + 3 S = 3 CO + Al_2 S_3$$

vor sich gehen.

Das Verfahren der Aluminiumindustrie-Gesellschaft in Neuhausen (D.R.P. No. 68 909) besteht darin, Aluminiumsulfid ($Al_2 S_3$) für sich allein oder in einem Bade von Chloriden oder Fluoriden der Alkalien oder alkalischen Erden zu elektrolysiren. Der Elektrolyt kann sowohl mit Hülfe äusserer Wärme als auch durch die Stromwärme geschmolzen und im flüssigen Zustande erhalten werden. Wird das in Chlor-

Digitized by Google

natrium oder Chlorkalium gelöste Schwefelaluminium in einem von aussen geheizten Gefässe geschmolzen und während der Elektrolyse flüssig erhalten, so soll ein Strom, dessen Spannung im Bade $2^1/_2$ bis 3 Volt beträgt, zur Zerlegung des Schwefelaluminiums genügen, während beim Schmelzen des Elektrolyten und Flüssigerhalten desselben durch die Stromwärme eine Spannung von 5 Volt erforderlich sein soll.

Der Prozess soll am besten in einem Kasten aus Gusseisen oder Schmiedeeisen ausgeführt werden, welcher innen mit Kohle ausgefüttert ist. Das Aluminium scheidet sich an der Kathode, der Schwefel an der Anode aus. Das Bad soll zwar an sich schon die Oxydation des Sulfides verhüten; will man indess ganz sicher gehen, so sollen reducirend wirkende Gase über die geschmolzenen Massen geleitet werden.

Bei diesem Verfahren sollen weder das Futter noch die in die geschmolzenen Massen eintauchenden Kohlenelektroden angegriffen werden, weil die Temperatur des Bades nicht so hoch ist, dass sich der ausgeschiedene Schwefel mit dem Kohlenstoff verbinden könnte. In Folge dieses Umstandes fällt das Aluminium sehr rein aus.

Als weitere Vorzüge des Verfahrens werden hervorgehoben die zur Zersetzung des Aluminiumsulfides erforderliche verhältnissmässig geringe Stromstärke; die Vermeidung von Kurzschlüssen, weil das Aluminium specifisch schwerer ist als der Elektrolyt und in Folge dessen schnell zu Boden sinkt; die Möglichkeit, die an der Anode entbundenen Schwefeldämpfe aufzufangen und nutzbar zu machen.

Die Ausführung des Verfahrens wird geheim gehalten.

Das Werk zu Neuhausen soll zur Zeit mit 5000 Pferdestärken täglich 2000 kg Aluminium herstellen. Das Verfahren der directen Reduction der Thonerde soll daselbst aufgegeben sein.

Borchers[1]) macht gegen das Verfahren geltend, dass die Herstellung des Aluminiumsulfids nach den zur Zeit bestehenden Methoden zu kostspielig ist, indem nach demselben hierzu reine Thonerde erfordert wird, aus welcher das Aluminium schon direct durch Elektrolyse abgeschieden werden kann. Ausserdem erfordert die Herstellung des Schwefelaluminiums durch Erhitzen von Thonerde, Kohle und Schwefel einen sehr hohen Wärmeverbrauch.

Bei hinreichend billiger Darstellung des Schwefelaluminiums ist die Elektrolyse desselben als das beste Verfahren der Aluminiumgewinnung zu bezeichnen.

Die Gewinnung von Aluminium-Legirungen.

Für die directe Herstellung von Legirungen des Aluminiums standen bis vor Kurzem das Verfahren der Gebrüder Cowles und das Verfahren von Héroult in ausgedehntem Maasse in Anwendung. Seitdem es indess gelungen ist, Aluminium auf elektrometallurgischem Wege in grossem

[1]) l. c., S. 152.

Digitized by Google

UNIV

Maassstabe herzustellen, sind diese Verfahren eingeschränkt worden, da man es vortheilhafter gefunden hat, die gedachten Legirungen durch Zusammenschmelzen des Aluminiums mit den betreffenden Metallen herzustellen.

Das Verfahren der Gebrüder Cowles in Cleveland, Ohio, U. S. A. (U. S. A. Patent No. 319 795) wurde 1884 bekannt. Dasselbe besteht darin, aus einem Gemenge von Thonerde und Kohle mit Hülfe des elektrischen Stromes Aluminium zu reduciren und dasselbe im Momente seiner Entstehung mit einem anderen Metalle zu legiren. Die Erzeugung der für die Reduction des Aluminiums erforderlichen Temperatur geschieht hier durch den Strom in Folge des Leitungswiderstandes des Gemenges von Kohle und Thonerde. Ueber die Ursache der Ausscheidung des Aluminiums gehen die Ansichten, wie bereits S. 664 dargelegt ist, auseinander. Nach Borchers soll die Reduction lediglich durch die Einwirkung der Kohle auf die Thonerde bei der durch den Strom hervorgerufenen Temperatur erfolgen, während nach anderen Ansichten die Thonerde durch den Strom elektrolysirt wird. Die Gebrüder Cowles sind der Ansicht, dass bei dem Vorgange weder eine Reduction der Thonerde durch die Kohle noch eine elektrolytische Zerlegung derselben eintritt, sondern dass bei der hohen Temperatur eine Dissociation derselben stattfindet.

Die Einrichtung eines Cowles'schen Apparates ist aus den Figuren 355 und 356[1]) ersichtlich. Fig. 355 ist ein Längsschnitt und Fig. 356 ein Querschnitt desselben. Der Ofen stellt einen Kasten von rechteckigem Querschnitt dar, dessen Wände und Sohle aus Schamott bestehen. E E sind die Elektroden. Dieselben sind Bündel von (je 9) Kohlenstäben (von je 30 mm Stärke), welche in cylindrischen um sie herumgegossenen Metallhülsen M stecken. Die letzteren bestehen aus Eisen, wenn die Herstellung von Ferroaluminium beabsichtigt wird, aus Kupfer, wenn Aluminiumbronze hergestellt werden soll. In die Kopfstücke der Hülsen sind Kupferstäbe K eingelassen, durch welche die Elektroden in leitende Verbindung mit den Stromleitungskabeln L gesetzt sind. Zu diesem Zwecke sind aus Kupfer hergestellte Verbindungsstücke V vorhanden, in welche einerseits die conisch zugespitzten Enden der Kupferstäbe eingesteckt und andererseits die Enden der Kupferdrahtkabel L eingeklammert sind. R sind geneigt liegende Rohre aus Gusseisen, in welchen die Elektroden mit Hülfe der Schraube S vorwärts und rückwärts bewegt werden können. Die Kohlenstäbe stellen eigentlich nur Widerstände des Stromkreises dar, indem sie beim Schliessen desselben in Folge ihres Leitungswiderstandes zuerst glühend werden und ihre Wärme auf das sie umgebende Gemenge von Kohle, Thonerde und Metall übertragen. D ist der aus Gusseisen hergestellte Deckel des Apparates. Durch eine in demselben angebrachte Oeffnung y entweicht das durch die Oxydation der Kohle gebildete Kohlen-

---

[1]) Borchers, l. c., S. 102. Industries, vol. CXV, 1888, p. 237.

Digitized by Google

oxydgas in das Rohr T, welches mit einer Flugstaubkammer zum Auffangen von mitgerissener Thonerde in Verbindung steht. o ist die Stichöffnung zum Ablassen der geschmolzenen Legirung in den Stichtiegel x.

Ein Ofen ist gegen 1,50 m lang.

Die einzelnen Oefen werden neben einander gelegt und zu einem Blocke vereinigt, wie die Fig. 357[1]) darlegt. Dieselbe stellt einen Theil der schon seit längerer Zeit ausser Betrieb gesetzten Anlage der „Cowles Syndicate Company“ dar. Der daselbst durch eine (400 pferdige)

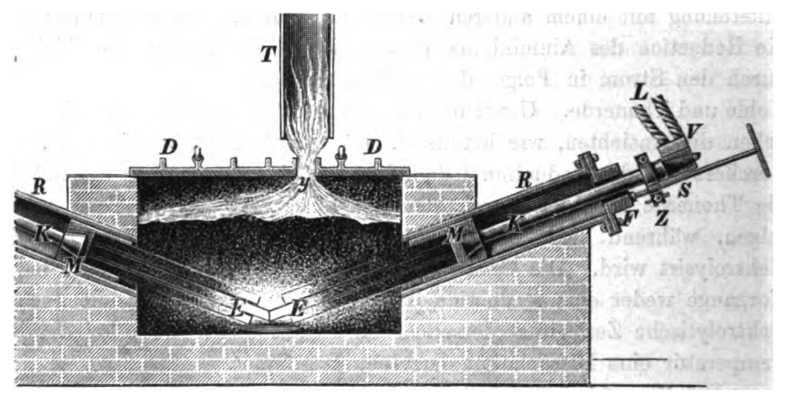


Fig. 355.

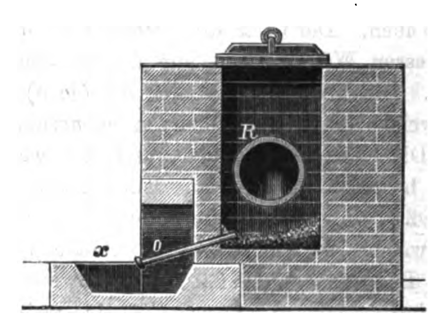


Fig. 356.

Crompton'sche Dynamomaschine erzeugte Strom hatte eine Spannung von 60 Volt und eine Stromstärke von 6000 Ampère. Die Leitung des Stromes erfolgte durch mit Kabeln aus Kupferdraht verbundene Kupferstangen k und k¹, welche an der Vorder- bzw. Rückseite der Oefen entlang liefen. Die Verbindung der Kabel mit den Stangen wurde durch kupferne Klammern z bewirkt. Das obere Ende derselben war mit Rollen versehen, welche auf den gedachten Kupferstangen liefen. Durch das untere Ende derselben waren die Kupferdrahtkabel w eingeführt und in ihnen eingeklemmt. Die Kabel wurden an ihren unteren Enden gleichfalls durch

[1]) Industries, vol. CXV 1888, p. 237. Borchers l. c., S. 100.

Klammern zusammengehalten, welche ihrerseits durch Kupferstäbe in der oben gedachten Art mit den Elektroden verbunden wurden.

Es stand immer nur ein Ofen im Betriebe; die übrigen Oefen wurden in dieser Zeit abgekühlt bzw. besetzt oder entleert.

Der Betrieb wird geführt wie folgt. Auf der Sohle des Ofens wird zuerst eine handhohe Schicht von Holzkohle ausgebreitet. Dieselbe ist zur Verhütung des Zusammenbackens mit Kalkmilch getränkt und dann getrocknet worden. Darauf werden die Elektroden eingeführt. Man setzt nun einen Rahmen aus Eisenblech in den Ofen und füllt den Raum innerhalb desselben mit einem Gemenge von Thonerde (Bauxit, Korund,

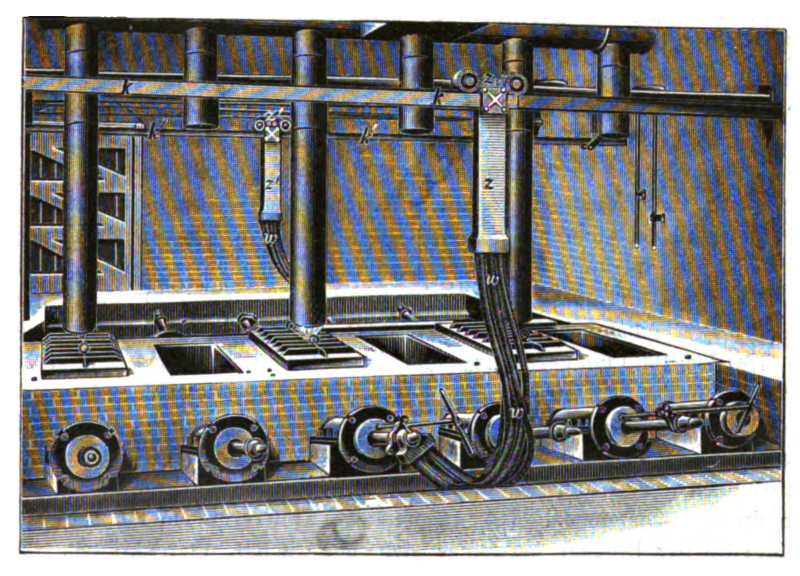


Fig. 357.

Smirgel), Holzkohle und dem Metalle, an welches das Aluminium gebunden werden soll, aus. Die gedachten Körper werden in zerkleinertem Zustande angewendet. (Man hat auch das Metall anstatt in zerkleinertem Zustande in der Form von Stäben angewendet, welche in den Ofen kreuzweise oder senkrecht zur Längenaxe desselben eingesteckt wurden.) Der Raum zwischen dem Eisenrahmen und den Seitenwänden des Ofens wird mit Holzkohlenfutter ausgefüllt und dann der Rahmen aus dem Ofen entfernt. Nachdem man zur Herstellung einer Brücke für den Strom noch Stücke von Retortenkohle in den Ofen eingeführt und den noch verbliebenen leeren Raum mit Holzkohle ausgefüllt hat, setzt man den Deckel auf und führt den Strom ein. Der Eintritt der Reduction der Thonerde wird durch die Entwickelung eines weissen Rauches angezeigt. Das ausgeschiedene Aluminium vereinigt sich mit dem geschmolzenen Metalle, an welches es gebunden werden soll, zu einer Legirung. Dieselbe sammelt

Digitized by Google

sich auf dem Boden des Ofens an und wird nach Verarbeitung eines Einsatzes abgestochen. Ausser der Legirung bildet sich eine Art Schlacke, welche aus einem innigen Gemenge von Legirung und Kohle besteht. Dieselbe wird zerkleinert und verwaschen, wodurch man die metallhaltigen Theile derselben gewinnt, welche ihrerseits der Beschickung zugetheilt werden. Der Sauerstoff der Thonerde bildet mit der Kohle Kohlenoxyd. Das letztere entweicht durch die Oeffnung im Deckel und wird durch Flugstaubkammern geleitet, um die mitgerissene Thonerde in denselben abzusetzen.

Das Ende des Prozesses wird durch das Aufhören der Entwickelung des weissen Rauches angekündigt. Die Dauer der Reduction beträgt 1 Stunde. Der Ofen wird nun aus dem Stromkreise ausgeschaltet, während an Stelle desselben sofort ein anderer Ofen eingeschaltet wird. Der Aluminiumgehalt der Legirungen beträgt 15 bis 35 %. Dieselben werden durch Zusammenschmelzen mit den betreffenden Metallen auf den gewünschten Gehalt an Aluminium bzw. den übrigen Metallen gebracht. So wird z. B. Aluminiumbronze durch Zusammenschmelzen mit Kupfer auf den erforderlichen Aluminiumgehalt (1,25 bzw. 2,5, 5, 7,5, 10 %) gebracht.

Auf dem Werke der „Cowles Syndicate Company“ wurden mit Hülfe der gedachten Crompton'schen Dynamomaschine von 400 Pferdekraft. welche einen Strom von 60 Volt und 5000 bis 6000 Ampère lieferte, täglich 750 bis 1000 kg Ferroaluminium bzw. Aluminiumbronze mit 15 bis 17 % Aluminium hergestellt. Der für die Herstellung von 1 kg Aluminium erforderliche Kraftaufwand soll durchschnittlich 50 Stundenpferdekräfte betragen haben[1]). Durchschnittlich[2]) wird der Kraftaufwand, welcher in den Grenzen von 53,5 und 25 Pferdekraftstunden schwankt, zu 40 Stundenpferdekraft angenommen. Der theoretische Kraftverbrauch für 1 kg Aluminium (in der Bronze) berechnet sich nur zu 8,87 Pferdekräften. Die Ausnutzung der Kraft ist daher eine sehr unvollkommene. Die Ursache hiervon soll in der Rückbildung von Thonerde liegen. Auch der bei dem Prozesse entstehende weisse Rauch soll zurückgebildete Thonerde sein, welche durch die Einwirkung von Aluminiumdämpfen auf Kohlenoxydgas in den kälteren Theilen des Ofens entstanden sein soll.

Auf dem Werke der Gebrüder Cowles zu Lockport im Staate New-York, wo Wasserkraft im Betrage von 1200 H. P. zur Verfügung steht, soll man täglich 2 bis 3 t Aluminiumbronze erzeugen können. Die Wände der Zersetzungsgefässe sind mit Holzkohle ausgelegt, welche mit Kalk gemengt ist, weil andernfalls die Kohle unter dem Einflusse des Stromes in Graphit verwandelt werden würde, welcher Körper ein guter Wärme- und Elektricitätsleiter ist[3]).

---

[1]) Borchers, l. c., S. 101.
[2]) Dammer, Chem. Techn., Bd. II, S. 222.
[3]) Dr. Charles v. Hahn, Zeitschr. für Elektrotechnik 1895, S. 479.

Digitized by Google

Das Verfahren von Héroult.

Das Verfahren von Héroult besteht darin, Thonerde durch den elektrischen Strom nicht nur zu schmelzen, sondern auch zu zerlegen und das ausgeschiedene Aluminium im Momente der Entstehung an das mit demselben zu legirende Metall zu binden. Das letztere bildet im geschmolzenen Zustande die Kathode, während die Anode aus einem Bündel von Kohlenstäben besteht. Der Elektrolyt wird durch die mit Hülfe des Stromes geschmolzene Thonerde gebildet.

Das Verfahren und die bei demselben angewendeten Apparate sind bereits S. 677 des Näheren dargelegt worden.

Dasselbe stand bzw. steht noch auf den Werken der Aluminiumindustrie-Actiengesellschaft zu Neuhausen in der Schweiz in Anwendung. Daselbst wird die zum Betrieb der Dynamomaschinen erforderliche Kraft dem Rheinfall entnommen, mit welcher zwei Turbinen von je 600 Pferdekraft, eine Turbine von 300 und vier ältere Turbinen von je 150 Pferdekraft betrieben werden. Die drei grösseren Turbinen tragen über sich auf der nämlichen Axe die elektrodynamischen Maschinen. Die beiden Dynamomaschinen, welche durch je eine Turbine von 600 Pferdekraft betrieben werden, liefern bei 150 Umdrehungen in der Minute einen Strom von 14 000 Ampère bei einer Spannung von 30 Volt. Dieselben dienen zur Reduction der Thonerde. Die Dynamomaschine, welche durch die 300 pferdige Turbine betrieben wird, dient zur Erregung des mit 24 Polen versehenen Magnetfeldes, zur Beleuchtung sowie zum Betriebe verschiedener Arbeitsmaschinen. Die älteren Turbinen dienen zur Aushülfe.

Mit den gedachten Einrichtungen lassen sich täglich 3 t Aluminiumbronze mit 10 % Aluminiumgehalt herstellen.

Digitized by Google

Nachtrag.

Zink.

Zu Seite 166, Zeile 4 von oben.

Die Einrichtung eines der neuesten Zinköfen mit ovalen Muffeln, wie er zur Zeit in Rheinland in Anwendung steht, ist aus den Figuren 358 bis 362 ersichtlich[1]).

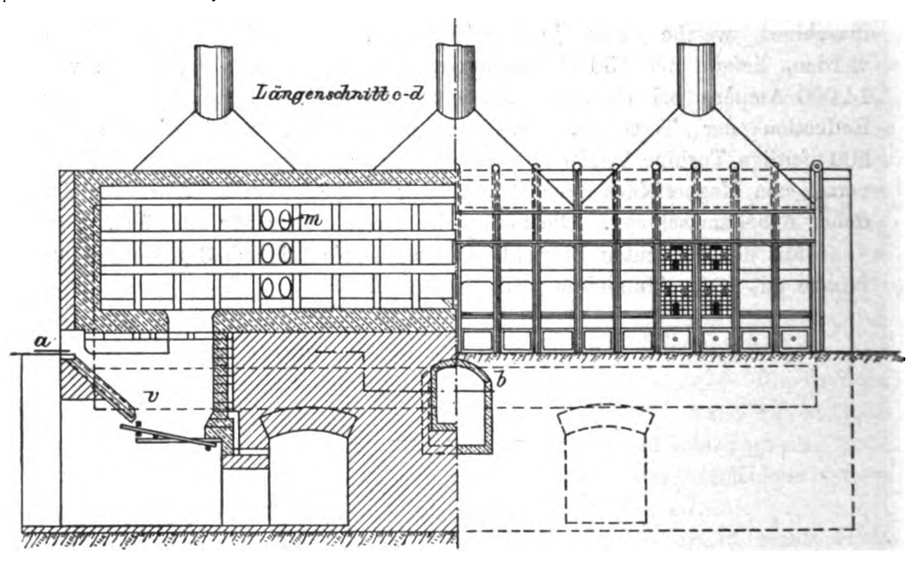


Fig. 358 und 359.

Figur 358 stellt einen Längenschnitt nach c d, Figur 359 die Vorderansicht, Figur 360 einen Querschnitt nach e f, Figur 361 den Grundriss nach a b und Figur 362 den Grundriss nach g h dar.

Die Muffeln, wie sie jetzt auf den meisten rheinischen und westfälischen Hüttenwerken angewendet werden, besitzen ovalen Querschnitt und werden in der Seite 117 und 118 beschriebenen Art durch Maschinen

[1]) Dürre, Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie, S. 207. Leipzig 1896.

Digitized by Google

hergestellt. Im vorliegenden Falle liegen die Muffeln m in 3 Etagen übereinander. v sind die Vorlagen. Das Ofenmassiv enthält an jeder Seite 108, im Ganzen also 216 Muffeln. An jeder der beiden kurzen Seiten des

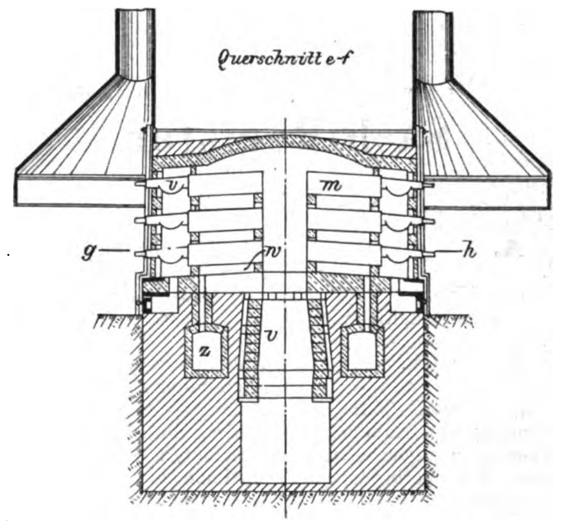


Fig. 360.

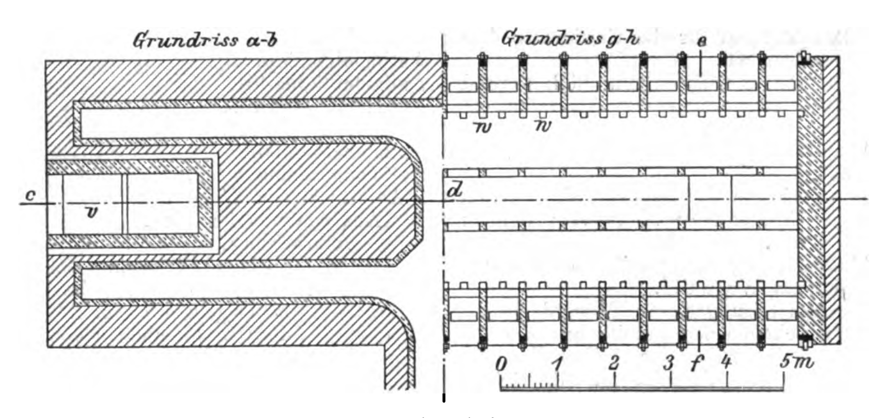


Fig. 361 und 362.

Ofens befindet sich ein Gasgenerator v. Die zum Verbrennen des Generatorgases erforderliche Luft wird, wie die Figuren darlegen, im Mauerwerk des Generators vorgewärmt. Die Verbrennungsgase treten, nachdem sie die Muffeln umspült haben, durch die senkrechten Canäle w in die Sammelcanäle z, welche ihrerseits mit den Essencanälen verbunden sind.

Digitized by Google

Sach-Register.

A.

Alberti-Ofen 323.
Allen, Nickelgewinnung 529.
Altenau, Verarbeitung nickelhaltiger Schlacken 593.
Altenberg, Zinngewinnung 422.
Aluminium 653.
  Physikalische Eigenschaften 653; die für die Gewinnung des Aluminiums wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles 655.
Aluminiumchlorid 657.
Aluminiumfluorid 658.
Aluminiumgewinnung 662.
  Das Material für die Gewinnung desselben 660.
    Bauxit 660; Kryolith 662; Korund 662; Smirgel 662; Aluminiumsulfat 662.
Aluminiumgewinnung auf trockenem Wege 666.
  Verfahren von Deville 666; Deville-Castner 669; Netto 671; Grabau 671.
Aluminiumgewinnung auf elektrometallurgischem Wege 674.
  Aus Lösungen von Thonerde in geschmolzenen Haloidsalzen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und des Aluminiums selbst 680.
    Verfahren von Charles Hall 683; Joseph B. Hall 683; Minet 684; Kleiner-Fiertz 685.
  Aus geschmolzenen Gemischen von Aluminiumfluorid oder Aluminiumoxyfluorid mit Alkalicarbonaten 687.
    Verfahren von Grabau 687.
  Aus geschmolzenen Lösungen von Aluminiumsulfid in Alkalichloriden 689.
    Verfahren von Bucherer 689; Verfahren der Aluminiumindustrie-Gesellschaft in Neuhausen 689.
Aluminiumhydroxyde 657.
Aluminium-Legirungen 659.
  Gewinnung derselben 690.
    Nach Cowles 691; nach Héroult 691.
Aluminiumoxyd 657.
Aluminiumsalze 658.
Amalgame 266, 267.
André, Nickelgewinnung 611.
Annabergit 526.
Antimon 444.
  Physikalische Eigenschaften 444; die für die Gewinnung des Antimons wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und seiner Verbindungen 445.
Antimonblende 451.
Antimonblüthe 451.
Antimonchlorid 448.
Antimonchlorür 448.
Antimonerze 450.
Antimongewinnung 452.
  Auf trockenem Wege 452.
    Aus Antimonglanz 452.
      Verarbeitung des Antimonglanzes auf Antimonium crudum 453.
        Aussaigern in Gefässöfen 453; in Tiegeln 454; in Röhren 456; in Flammöfen 458.
      Verarbeitung des Antimonglanzes bzw. des Antimonium crudum auf metallisches Antimon 453.
        Röst- und Reductionsarbeit 460.
          Röstung des Antimonglanzes 460; normale Röstung 462; verflüchtigende Röstung 464.
        Reduction des gerösteten Antimonglanzes 465.
          In Flammöfen 466; in Schachtöfen 469; in Gefässöfen 471.
      Niederschlagsarbeit 471.
    Aus Hütten-Erzeugnissen 476.

Digitized by Google

Raffiniren des auf trockenem Wege hergestellten Rohantimons 476.
In Gefässöfen 477; in Flammöfen 478.
Antimongewinnung auf nassem Wege 482.
Antimongewinnung auf elektrometallurgischem Wege 483.
Antimonglanz 450.
Antimonlegirungen 450.
Antimonit 450.
Antimonium crudum 453.
Antimonnickel 526.
Antimonocker 451.
Antimonoxyd 446, 451.
Antimonpentoxyd 447.
Antimon-Raffiniren 476.
Antimon, raffinirtes 482.
Antimon-Raffinirschlacke 482.
Antimon, rohes 475.
Antimon-Sauerstoffsalze 450.
Antimonsäure-Anhydrid 447.
Antimonsaures Antimonoxyd 447.
Antimonsulfide 448.
Dreifach-Schwefelantimon 448; Fünffach-Schwefelantimon 449.
Antimontetroxyd 447.
Antimontrioxyd 446.
Antimonwasserstoff 446.
Araud, Nickelgewinnung 599.
Arsen 487.
Physikalische Eigenschaften 487; die chemischen Eigenschaften des Arsens und der für den Hüttenmann wichtigen Verbindungen desselben 488.
Arsenchlorid 491.
Arsendisulfid 490.
Arsenerze 491.
Arsen, gediegen 491.
Arsengewinnung 492, 493.
Auf trockenem Wege 493.
Auf elektrometallurgischem Wege 495.
Arsenglas, gelbes. Gewinnung 510.
Arsenglas, rothes. Gewinnung 507.
Darstellung des Rohglases 508.
Läutern des Rohglases 509.
Arsenglas, weisses. Gewinnung 502.
Gröbemachen 506.
Glasmachen 506.
Arsenige Säure 488.
Gewinnung 496; Reinigung 504.
Arsenikalien, Gewinnung 493.
Arsenikalkies 492.
Arsenkies 491.
Arsennickel 520.
Arsenopyrit 491.
Arsenpentasulfid 490.
Arsensäure 489.
Arsenverbindungen in den Rückständen der Theerfarben-Industrie 511.
Arsenwasserstoff 490.
Asbolan 622.
Ashcroft, Zinkgewinnung 231.

B.

Ballon zum Auffangen von Zinkstaub.
Von Bugdoll 151; Recha 150; Palm 151; Hawel 151; Mielchen 152; Steger 153.
Basse und Selve, Nickelgewinnung durch Elektrolyse 613.
Beatson, Zinngewinnung 440.
Belgische Zinkgewinnung 114.
Belgische Röhren 114.
Belgische Zink-Destilliröfen 102, 120, 130.
Bieberit 622.
Biewend, Zinkgewinnung in Schachtöfen 201.
Binon und Grandfils, Destillirofen 109.
Birmingham, Nickelgewinnung 608.
Bismutin 367.
Blast und Miest, Zinkgewinnung 227.
Bodenzink 193.
Borchers, Elektrometallurgische Zinkgewinnung 219, 235.
Borgnet, Zink-Destillirofen 125.
Brackelsberg, Zinkgewinnung in Flammöfen 202.
Breithauptit 526.
Brennen des Galmeis 22.
Brennöfen für Zinkretorten 119, 142.
Brown, Röstofen 53.
Brunton, Röstofen 402, 499.
Bucherer, Aluminiumgewinnung 689.
Bugdoll, Ballon 151.
Burghardt, Zinngewinnung 439.
Bustamente-Ofen 281.

C.

Cadmium 252.
Physikalische Eigenschaften 252; chemische Eigenschaften 253.
Das Material für die Gewinnung des Cadmiums 254.
Cadmiumgewinnung.
Auf trockenem Wege 254.
In Oberschlesien 255; Belgien 257.
Auf nassem Wege 258.
Auf elektrometallurgischem Wege 260.
Calamin 15.
Calciniren des Galmeis 22.
In Schachtöfen 23; in Schachtflammöfen 25; in Heerdflammöfen 26.
Calomel 264.
Cannon City, Verarbeitung zinkhaltiger Bleierze 249.
Cassel und Kjellin, Zinkgewinnung 226.
Cervantit 451.
Chloantit 526.
Chloraluminium 657.

Digitized by Google

Chlorarsen 491.
Chlorwismuth 364.
Chlorzink 13.
Chlorzinn 393.
Christofle, Nickelgewinnung 599, 607.
Cinnabarit 267.
Condensatoren für Quecksilber 278.
Cowles, Gewinnung von Aluminium-Legirungen 691.
Czermak, Gepanzerter Fortschaufelungsofen 325.

D.

Dagner, Vorlage 146.
Debray, Platingewinnung 646.
Deville, Platingewinnung 645.
  Schmelzofen 645.
Deville, Aluminiumgewinnung 666.
Deville-Castner, Aluminiumgewinnung 669.
Dixon, Nickelgewinnung 599, 608.
Dobschau, Nickelgewinnung 581, 584, 588, 591, 607.

E.

Editha-Blaufarbenwerk 625.
Eisennickelkies 526.
Eisensauen, nickelhaltige, Verarbeitung auf Nickel 593.
Emmens, Nickelgewinnung 596.
Englischer Zink-Destillirofen 108.
Erdkobalt 622.
Erythrin 622.
Eschel 636.
Exeli-Ofen 292, 324.

F.

Fiedler, Condensator 296.
Flechner, Röstofen für Speise 582.
  Schmelzofen für Speise 586.
Fleitmann, Raffiniren des Nickels 616, 618.
Fliegenstein 491.
Fortschaufelungsofen 45.
Frankfurter Scheide-Anstalt. Platingewinnung 650.
Franklinit 16.
Franz-Ofen 286.

G.

Galmei 15.
  Calciniren desselben 22.
Garnierit 526.
  Verarbeitung auf Nickel 575.
Gediegen Arsen 491.
Gefässe für Zinkreduction 97.
Gelbglas-Gewinnung 510.
Genthit 527.
Gepanzerter Fortschaufelungsofen für Quecksilbergewinnung 324.
Gersdorffit 526.
Glanzkobalt 621.
Glasmachen (bei der Weissglasgewinnung) 506.
Grabau, Aluminium-Gewinnung 672, 687.
Granzita-Ofen 306.
Greenockit 254.
Grillo, Röstofen 72.
Gröbemachen (bei der Weissglasgewinnung) 506.
Gutensohn, Zinngewinnung 441.

H.

Haarkies 526.
Haas, Röstofen 77.
Haehner-Ofen 358.
Hall, Charles, Aluminiumgewinnung 683.
Hall, Joseph B., Aluminiumgewinnung 683.
Hamborn, Gewinnung von flüssiger Schwefliger Säure aus Röstgasen 82.
Harmet, Zinkgewinnung in Schachtöfen 201.
Hasenclever-Helbig, Röstofen 65.
Hasenclever, Muffel-Röstofen 73, 80.
Hauzeur, Zink-Destillirofen 128.
Hawel, Ballon 151.
Hebetin 15.
Hegeler und Matthiessen, Röstofen 80.
Heinzerling, Zinkgewinnung 227.
Hemimorphit 15.
Hempel, Zinkgewinnung in Schachtöfen 177.
Heraeus, Platingewinnung 649.
Heroult, Gewinnung von Aluminium-Legirungen 695.
Herrmann, Nickelgewinnung 598.
Herrenschmidt, Nickelgewinnung 600.
  Gewinnung von Kobaltoxyd 626.
Hocking und Oxland, Röstofen 404.
Hoepfner, Nickelgewinnung 613.
Holzzinn 395.
Hüttner und Scott, Quecksilber-Oefen 306.
Hufeisenofen von Brown 53.
Hydrozinkit 16.

I. J.

Idria, Quecksilberhütte 351.
Idrialit 268.
Idrianer Schachtflammofen 286.
Idrianer Schüttofen 319.
Joplin, Verarbeitung zinkhaltiger Bleierze 247.
Isabellenhütte, Nickelgewinnung 604.
Juliushütte, Zinkvitriol-Gewinnung 249.

K.

Kamienski, Nickelgewinnung 598.
Keith, Zinngewinnung 440.
Kieselgalmei 15.
Kieselzinkerz 15.
Kiliani, Zinkgewinnung 210, 228.
Kleemann, Vorlage 145.

Digitized by Google

Kleiner-Fiertz, Aluminiumgewinnung 685.
Knox-Ofen 302.
Knox-Osborne, Condensator, 305.
Kobalt 620.
Physikalische Eigenschaften 620.
Chemische Eigenschaften des Kobalts und seiner wichtigsten Verbindungen 620.
Kobaltamin-Verbindungen 621.
Kobaltarseniat 637.
Kobaltblüthe 622.
Kobaltbronze 637.
Kobalterze 622.
Kobaltglanz 621.
Kobalthaltige Hütten-Erzeugnisse 622.
Kobaltin 621.
Kobaltkies 622.
Kobaltmanganerz 622.
Kobaltoxydul 621.
Kobaltoxyduloxyd 621.
Kobaltoxyd 621, 623.
Kobaltphosphat 637.
Kobaltschwärze 622.
Kobaltsulfat 621.
Kobaltsulfür 621.
Kobalt und Kobalt-Verbindungen.
Gewinnung derselben 622.
Gewinnung von Kobaltoxyd und metallischem Kobalt 623.
Gewinnung von Kobaltoxyd 623.
Auf Editha-Blaufarbenwerk 625; in Oberschlema 626; Petit-Querilly nach dem Verfahren von Herrenschmidt 626; Verfahren von Stahl 628; von Sack 631; Vortmann 631.
Gewinnung von metallischem Kobalt 632.
Gewinnung der Smalte 633.
Gewinnung sonstiger Kobalt-Verbindungen 637.
Kobaltphosphat 637; Kobaltarseniat 637; Kobaltbronze 637; Kobaltultramarin 637; Rinmann's Grün 637.
Kobaltultramarin 637.
Kobaltvitriol 622.
Kohlenstoff-Aluminium 658.
Korallenerz 268.
Korund 662.
Kosmann u. Lange, Zinkgewinnung 227.
Kryolith 662.
Kupfernickel 525.

L.

Langer, Quecksilber-Ofen 299.
Laroche, Nickelgewinnung 598.
Legirungen des Zinks 13; des Antimons 450; Nickels 524; Aluminiums 659, 690; Cadmiums 252; Quecksilbers 266; Wismuths 365; Zinns 394.
Lehigh-Werke, Zinkweiss-Gewinnung 241
Leogang, Nickel-Gewinnung 584, 589.
Leopoldi-Ofen 286.
Letrange, Zinkgewinnung 222.
Leukopyrit 492.
Liebig und Eichhorn, Blende-Röstofen 69.
Lindemann, Zinkgewinnung 218, 224.
Linneit 622.
Lipine, Gewinnung von flüssiger Schwefliger Säure 82.
Livermore-Ofen 316.
Löllingit 492.
Lorenz, Zinkgewinnung 237.
Losonez-Hütte, Nickelgewinnung 582.
Louyet, Nickelgewinnung 597.
Luckow, Zinkgewinnung 221.
Lynen, Condensation der Zinkdämpfe 233.

M.

Macfarlane, Nickelgewinnung 596.
Magnetkies, nickelhaltiger 527.
Malacca, Zinngewinnung 418.
Manhès, Raffiniren des Nickels 618.
Maschinen zur Herstellung von Röhren und Muffeln 117, 118.
Matthey, Platingewinnung 649.
Matthiessen u. Hegeler, Röstofen 79; Zink-Destillirofen 131.
Maudling, Nickelgewinnung 589.
Metazinnober 268.
Mielchen, Ballon 132.
Millerit 526.
Minet, Aluminiumgewinnung 684.
Mispickel 491.
Mitter, Steinzeug-Condensator 334.
Mond, Nickelgewinnung 594.
Montefiore-Ofen 185.
Monteponi, Galmei-Calcinir-Ofen 32.
Moor (Quecksilber), Herstellung 259; Sublimation 359.
Moresonit 526.

N.

Nahnsen, Zinkgewinnung 212, 223.
Necopyrit 526.
Netto, Aluminiumgewinnung 671.
Nickel 513.
Physikalische Eigenschaften 513; chemische Eigenschaften 516; die für die Gewinnung des Nickels wichtigen Reactionen der Verbindungen dieses Metalles 516.
Nickelantimonglanz 526.
Nickelarsenglanz 526.
Nickelblüthe 526.
Nickelcarbonyl 524, 594.
Nickelchlorür 523.
Nickelerze 525.
Nickelgewinnung 528.

Digitized by Google

Nickelgewinnung auf trockenem Wege 529.
Aus Erzen 529.
Aus Schwefelverbindungen des Nickels 530.
Verarbeitung der Erze auf Nickelrohstein 534.
Rösten der Erze 534; in Haufen 535, 538; in Schachtöfen 537, 539; in Stadeln 539.
Verschmelzen der gerösteten Erze auf Rohstein 539; in Schachtöfen 542; in Dillenburg 548; Klefva 548; Sagmyrna 548; Ringeriges Nickelwerk 548; Kragerö 549; Sudbury 549.
Entfernung des Eisens aus dem Nickelrohstein 550.
Verarbeitung des kupferhaltigen Nickelrohsteins auf Nickelkupferstein 551.
Verarbeitung von nickelarmem Rohstein auf Concentrationsstein 551.
Röstung des Rohsteins 552; in Haufen 552; Schachtöfen 553; Flammöfen 553; Gefässöfen 554.
Verschmelzen des gerösteten Nickelrohsteins auf concentrirten Stein 554; in Schachtöfen 554; in Flammöfen 557.
Röstschmelzen des Nickelrohsteins 558.
Raffiniren des Nickelrohsteins 558; in Heerden 560 (Dillenburg 560; Klefva 561; Ringeriges Nickelwerk 562); in Flammöfen 562 (England 562; Ringeriges Nickelwerk 563); im Converter 563 (Sudbury 564; Havre 564).
Verarbeitung des kupferfreien Nickelrohsteins auf Nickelstein 565.
Verarbeitung des Nickelkupfersteins auf Kupfer-Nickel-Legirungen 565.
Röstung des Nickelkupfersteins 565 (Klefva 566; Gladenbach 566; England 567).
Reduction des gerösteten Nickelkupfersteins zu Kupfernickel 567; Klefva 568; Ringeriges Nickelwerk 568; Victoriahütte 568; Aurora-Hütte 569.
Verarbeitung des raffinirten Nickelkupfersteins auf kupferfreien Nickelstein 570; durch Schmelzen mit Natriumsulfat und Kohle (Orford-Werke) 571; mit Hülfe der chlorirenden Röstung 572.
Verarbeitung des raffinirten Nickelsteins auf Nickeloxydul oder Rohnickel 572; in Tiegeln 573; in Röhren 573; in Muffeln 573; auf geschmolzenes Nickel 574.
Aus Silicaten des Nickels 575; aus Garnierit 575.
Aus arsenhaltigen Nickelerzen 578.
Verarbeitung der Erze auf Rohspeise 579.
Rösten der Erze 579; Schladming 581; Dobschau 581; Losonez-Hütte 582.
Verschmelzen der Erze auf Rohspeise 582; Sangerhausen 583; Schladming 584; Dobschau 584; Leogang 584.
Verarbeitung der Rohspeise auf raffinirte Speise 585; Dobschau 588; Maudling 589; Leogang 589.
Verarbeitung der raffinirten Speise auf Rohnickel 589.
Totrösten der raffinirten Speise 589; Schladming 590; Dobschau 591.
Reduction der totgerösteten Nickelspeise zu Rohnickel 592.
Aus Hütten-Erzeugnissen 592.
Aus Speisen 592; aus nickelhaltigem Rohkupfer 593; aus nickelhaltigen Schlacken 593; aus nickelhaltigen Eisensauen 594.
Nickelgewinnung nach Mond 594.
Nickelgewinnung auf nassem Wege 595.
Aus Erzen 595; nach Emmens 595; Macfarlane 595; Ricketts 595; Richardson 595; Hermann 598; Laroche 598; Rousseau 598; Kamienski 598; Araud 598; Sebillot 599; Dixon 599; Allen 599; Christofle 599; Herrenschmidt 600.
Aus Hütten-Erzeugnissen 601.
Aus Steinen 601: Scopello-Hütte 603; Isabellenhütte 604; Victoriahütte 607; Schneeberg 607; St. Denis 607.
Aus Speisen 607: Dobschau 607; Saint-Benoit 607.
Aus Schlacken 609.
Nickelgewinnung auf elektrometallurgischem Wege 610; nach Andre 611; Stahl 612; Hoepfner 613; Basse und Selve 613.
Raffiniren des Rohnickels 614; nach Fleitmann 616, 618; Garnier 617; Manhès 618.
Nickelglanz 526.
Nickelhaltiger Magnetkies 527.
Nickelhydroxydul 517.
Nickelin 525.
Nickel-Legirungen 524.

Digitized by Google

Nickelocker 526.
Nickeloxyd 517.
Nickeloxydul 516.
Nickelsilicate 523.
Nickelspeise 582, 585, 589.
Nickelsulfat 523.
Nickelvitriol 526.
Niederschlagsarbeit (Antimon) 471.
Nikitowka, Quecksilbergewinnung 355.
Novak-Ofen 331.

O.

Oberschlema, Gewinnung von Kobaltoxyd 626.
Ofengalmei 186.
Orford-Werke.
  Raffiniren von Nickelstein 571.
  Herstellung von geschmolzenem Nickel 575.

P.

Palm, Ballon 151.
Patéra, Quecksilber-Ofen 335.
Pauschen des Zinns 428.
Pearce, Röstofen 53.
Petit-Querilly, Gewinnung von Kobaltoxyd 626.
Pimelit 527.
Platin 639; Gediegen 642.
  Physikalische Eigenschaften 639. Die für die Gewinnung des Platins wichtigen chemischen Eigenschaften desselben und der Verbindungen dieses Metalles 640.
Platinerze 642.
Platingewinnung 644.
  Auf trockenem Wege 645.
    Nach Deville 645; Debray 646.
  Auf nassem Wege 648.
    Nach Wollaston 648; Heraeus 649; Matthey 649; Wyott 650; auf der Scheide-Anstalt in Frankfurt a. M. 650.
  Auf elektrometallurgischem Wege 652.
Pyrostilbit 451.

Q.

Quecksilber 262.
  Physikalische Eigenschaften 262; Chemische Eigenschaften desselben und seiner Verbindungen 263.
Quecksilberchlorid 264.
Quecksilberchlorür 264.
Quecksilbererze 266.
Quecksilber, gediegen 266.
Quecksilber-Fahlerz 271.
  Gewinnung des Quecksilbers aus demselben 356.
Quecksilbergewinnung 272.
Quecksilbergewinnung auf trockenem Wege 272.
  1. Durch Erhitzen des Zinnobers an der Luft 274.
    In Flammöfen 280.
      Bustamente-Ofen 281.
      Idrianer Ofen 286.
        Ofen von Exeli 292; von Langer 299; Knox 302; Hüttner und Scott 306 (Granzita-Ofen 306; Tierras-Ofen 315); Livermore-Ofen 316; Idrianer Schüttofen 319; Alberti-Ofen 323; gepanzerter Fortschaufelungsofen 324; Ofen von Czermak 325.
    In Schachtöfen 328.
      Hähner-Ofen 328; Novak-Ofen 331.
    In Gefässöfen 334.
      Ofen von Patera 335.
  2. Durch Erhitzen von Zinnober mit Kalk oder Eisen 336.
  3. Quecksilbergewinnung aus Stupp 346.
      Stupppresse 347.
Quecksilbergewinnung auf nassem Wege 357.
Quecksilbergewinnung auf elektrometallurgischem Wege 357.
Quecksilber-Lebererz 268.
Quecksilber-Legirungen 266.

R.

Raffiniren des Antimons 476; in Gefässöfen 477; Flammöfen 478.
Raffiniren der Arsenigen Säure 506.
Raffiniren des Nickel-Kupfersteins 570; auf den Orford-Werken 571; mit Hülfe der chlorirenden Röstung 572.
Raffiniren des Nickelrohsteins 550, 558; in Heerden 560; Dillenburg 560; Klefva 561; Ringeriges Nickelwerk 562; in Flammöfen 562; England 562; Ringeriges Nickelwerk 563; im Converter 563; Havre 564; Sudbury 564.
Raffiniren der Nickelspeise 585.
Raffiniren des Wismuths 384; auf trockenem Wege 385; auf nassem Wege 388.
Raffiniren des Zinks 188.
Raffiniren des Zinns 428.
Recha, Ballon 150.
Reduction des gerösteten Antimonglanzes 465; in Flammöfen 466; Schachtöfen 469; Gefässöfen 471.
Reduction des Nickeloxyduls 573; in Tiegeln 573; Röhren 573; Muffeln 573; zu geschmolzenem Metall 574.
Reduction der Zinkerze 90.
Reduction des Zinnsteins 408; in Flammöfen 410; England 410; Australien

Digitized by Google

414; Tostedt 414; in Schachtöfen 415; Altenberg 422; Graupen 423; Banca 424.
Rewdanskit 527.
Richardson, Nickelgewinnung 596.
Ricketts, Nickelgewinnung 596.
Rinmann'sches Grün 637.
Röhren für Zink-Destillation 102, 114. Herstellung 114; durch hydraulischen Druck 114.
Roesing, Zinkgewinnung 233.
Rösten des Antimonglanzes 460. Normale Röstung 462; verflüchtigende Röstung 464.
Rösten arsenhaltiger Nickelerze 579.
Rösten schwefelhaltiger Nickelerze 534. In Haufen 535, 538; Stadeln 539; Schachtöfen 537, 539.
Rösten der Zinkblende 34; in Haufen 41; Stadeln 41; Schachtöfen 41; Flammöfen 44; Gefässöfen 65, 69.
Rösten des Zinnsteins 399.
Röstgase, Unschädlichmachung bzw. Verwendung 58, 81.
Röstöfen für Zinkerze 51. Ofen von Ross und Welter 51; Hasenclever-Helbig 65; Pearce 53; Brown 53; Liebig und Eichhorn 69; Grillo 72; Hasenclever 76, 80; Haas 77; Hegeler und Matthiessen 79.
Röstöfen für Zinnerze 400; mit festliegender Erhitzungskammer 400; mit theilweise beweglicher Erhitzungskammer 402; mit beweglicher Erhitzungskammer 404.
Rohantimon 475.
Rohnickel, Herstellung 572, 589; Raffiniren 614.
Rothglas, Gewinnung 507.
Rohspeise 579.
Rothspiessglanzerz 451.
Rothzinkerz 16.
Rousseau, Nickelgewinnung 637.

S.

Sack, Gewinnung von Kobaltoxyd 631.
Saigern des Schwefelantimons 453.
Saint-Benoit, Nickelgewinnung 584.
Scherbenkobalt 491.
Schladming, Nickelgewinnung 581, 584, 590.
Schlesische Zinkdestillation 104.
Schlesische Zinkdestilliröfen 155; alter schlesischer 155; belgisch-schlesischer 156.
Schneeberg, Nickelgewinnung 607.
Schwammförmiges Zink. Bildung 210.
Schwefel, Herstellung aus Röstgasen 89.
Schwefelantimon 448.
Schwefelarsen 490.
Schwefelnickel 517.
Schwefelquecksilber 264.
Schwefelwismuth 364.
Schwefelzink 9.
Schwefelzinn 393.
Schweflige Säure, flüssige, Herstellung aus Röstgasen 82.
Schüttofen, Idrianer 319.
Scopello-Hütte, Nickelgewinnung 603.
Sebillot, Nickelgewinnung 599.
Siemens & Halske, Zinkgewinnung durch Elektrolyse 225.
Silicium-Aluminium 659.
Smalte, Herstellung 633.
Smalte-Ofen 634.
Smaltin 621.
Smirgel 662.
Smithsonit 15.
Sophienhütte, Zinkvitriolgewinnung 229.
South-Betlehem, Zinkweissgewinnung 244.
Speisskobalt 621.
Sperrylit 682.
Stahl, Chlorirende Röstung der Zinkerze 209; Nickelgewinnung durch Elektrolyse 612; Gewinnung von Kobaltoxyd 628.
Steger, Ballon 153; Magnesiamuffel 206.
Steinzeug-Condensator von Mitter 334.
Stibnit 450.
Stupp 272, 343, 346.
Stupppresse 347.
Sublimat 264.
Sudbury, Verarbeitung der Nickelerze 549.

T.

Temperofen für Zinkmuffeln 142.
Thénard'sches Blau 637.
Thon für Zinkretorten 97, 115.
Thonerde 657.
Tiegel, englische, für Zinkgewinnung 107.
Tierras-Ofen 315.
Tropfkammer 144.

U.

Ullmannit 526.
Ungarischer Flammofen zur Verarbeitung von Nickelspeise 586.
Unschädlichmachung der Blende-Röstgase 58; durch Kalkmilch 60; durch Calciumsulfhydrat 63.

V.

Victoriahütte, Nickelgewinnung 607.
Vorlagen bei der Zinkdestillation 120; belgische 120; Kleemann'sche 145; Dagner'sche 146.
Vortmann, Gewinnung von Kobaltoxyd 631.
Vortmann und Spitzer, Zinngewinnung 439, 448.

Digitized by Google

Vorwärmen der Zinkretorten 119.
Vorwärmofen. 119.

W.

Weisses Arsenglas 505.
Gröbemachen 506; Glasmachen 506.
Weissnickelkies 526.
Weisspiessglanzerz 451.
Werkzink 187.
Wetherill-Ofen 238, 239.
Willemit 15.
Wismuth 361.
Physikalische Eigenschaften 361; Chemische Eigenschaften desselben und seiner Verbindungen 362.
Wismuthbisulfid 365.
Wismuthchlorid 364.
Wismuthchlorür 364.
Wismutherze 366.
Wismuth, gediegen 366.
Wismuthgewinnung 368.
1. Auf trockenem Wege 368.
Aus Gediegen Wismuth enthaltenden Erzen 369; durch Saigern 369; durch vollständige Schmelzprocesse 372.
Aus Wismuthglanz 373.
Aus Erzen, welche das Wismuth im gesäuerten oder oxydischen Zustande enthalten 375.
Aus Hütten-Erzeugnissen 375.
Aus Steinen 375; aus Legirungen 376.
2. Auf nassem Wege 377.
Aus Erzen 377; aus Hütten-Erzeugnissen 378.
3. Auf elektrometallurgischem Wege 381.
Wismuthglanz 367.
Wismuth-Legirungen 365.
Wismuthnitrat 364.
Wismuthocker 367.
Wismuthoxyd 363.
Wismuthoxydul 363.
Wismuth, Raffiniren 384; auf trockenem Wege 385; auf nassem Wege 388.
Wismuthsäure-Anhydrid 364.
Wismuth-Saigerofen 370.
Wismuth-Tetroxyd 364.
Wismuth-Trisulfid 365.
Wolfram, Entfernung desselben aus gerösteten Zinnerzen 406.
Wollaston, Platingewinnung 648.
Wyott, Platingewinnung 650.

Z.

Zink 1.
Physikalische Eigenschaften 1; Chemische Eigenschaften 2; Chemische Reactionen der Verbindungen des Zinks 6; Raffinirtes Zink 192.
Zinkasche 193.
Zink-Ballon von Recha 150; Bugdoll 151; Palm 151; Hawell 151; Mielchen 152; Steger 153.
Zinkblende 14.
Röstung derselben 34.
Zinkblüthe 16.
Zinkcarbonat 12.
Zinkdestillation 90.
belgische 114; schlesische 140; Vergleichung beider Verfahren 112.
Zink-Destillationsrückstände 186.
Zink-Destilliröfen 102.
1. belgische 102, 120; ältere belgische 122; Cornwaller 124; Belgisch-Cornwaller 126; Hauzeur-Ofen 128; Oefen mit Gasfeuerung 129; mit Siemens-Feuerung 133.
2. schlesische 104, 154.
3. belgisch-schlesische 156; mit Rostfeuerung 157; mit Gasfeuerung 160, 696; mit Wärmespeicher 166.
Zinkerze 14; Reduction derselben 90.
Zinkgewinnung 16.
1. Zinkgewinnung auf trockenem Wege 18.
Aus Erzen 18; aus Hütten-Erzeugnissen 183; Versuche der Zinkgewinnung in Schachtöfen 195 (nach Hempel 197; Harmet 201; Biewend 201); in Flammöfen 202.
2. Zinkgewinnung auf nassem Wege 207.
3. Zinkgewinnung auf elektrometallurgischem Wege 209.
Nach Luckow 221; Letrange 222; Nahnsen 223; Lindemann 224; Siemens & Halske 225; Cassel & Kjellin 226; Heinzerling 227; Kosmann & Lange 227; Kiliani 228; Hoepfner 228; Ashcroft 231; Roesing 233; Borchers 219, 235; Lorenz 237.
Zinkgrün 637.
Zinkhaltige Hütten-Erzeugnisse 16.
Zinkit 16.
Zinklegirungen 13.
Zinkmuffeln 140.
Herstellung 141; Vorlagen derselben 143; Vorlage von Kleemann 145; von Dagner 146.
Zinkoxyd 6.
Zink-Raffiniren 186.
Zink-Raffiniröfen 188.
Zinkschwamm 210.
Zinksilicat 12.
Zinkspath 15.
Zinkstaub 184, 193.
Zinksulfat 12.
Zinkverluste 180.
Zinkvitriolgewinnung 249.

Digitized by Google

Zinkweissgewinnung 238; auf den Lehigh-works 241; in South-Betlehem 244.
Zinn 390.
Physikalische Eigenschaften 390; Chemische Eigenschaften desselben und seiner Verbindungen 392.
Zinnchlorür 393.
Zinnerze 394.
Zinnerz-Reduction 408; in Flammöfen 410; in Schachtöfen 415.
Zinnerz-Rösten 399.
Zinnerz-Röstöfen 399; mit feststehender Erhitzungskammer 400; mit theilweise beweglicher Erhitzungskammer 402; mit beweglicher Erhitzungskammer 404.
Zinngewinnung 396.
1. Zinngewinnung auf trockenem Wege 396.
Aus Zinnstein 396.
Befreiung des Zinnsteins von schädlichen Gemengtheilen 397; Röstung des Zinnsteins 399; in Oefen mit feststehender Erhitzungskammer 400; mit theilweise beweglicher Erhitzungskammer 402; mit beweglicher Erhitzungskammer 404; Entfernung des Wolframs aus dem gerösteten Zinnstein 406; Reduction des Zinnsteins 408; in Flammöfen 410; in Schachtöfen 415.
Aus den bei der Verarbeitung des Zinnsteins erhaltenen Zwischenerzeugnissen bzw. Abfällen 425.
Aus Schlacken 425; Härtlingen 427; aus Krätzen 427, 433; aus Flugstaub und Ofenbrüchen 427; aus Abfällen vom Raffiniren des Zinns 432.
2. Zinngewinnung auf nassem Wege 436; aus Weissblechabfällen 436.
3. Zinngewinnung auf elektrometallurgischem Wege 439.
Zinnkies 395.
Zinn-Legirungen 394.
Zinnnitrat 393.
Zinnober 267; künstlicher und Gewinnung desselben 358; grüner 637.
Zinnoxydul 392.
Zinn-Pauschen 428.
Zinn-Raffiniren 428.
Pauschen 428; Englisches Verfahren 429; Raffiniren auf nassem Wege 438.
Zinnsäure 393.
Zinnstein 394.
Zinnsulfat 393.
Zinnsulfid 394.
Zinnsulfür 393.


UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Handbuch der Metallhüttenkunde.

Von

Dr. Carl Schnabel,

Königl. Preuss. Oberbergrath, Professor der Hüttenkunde und Chemischen Technologie an der Königlichen Berg-Akademie zu Clausthal.

Erster Band.

Kupfer — Blei — Silber — Gold.

Mit 571 Abbildungen im Text.

Preis M. 24,—; in Leinwand gebunden M. 25,60.

Lehrbuch der Allgemeinen Hüttenkunde.

Von

Dr. Carl Schnabel,

Königl. Preuss. Oberbergrath, Professor der Hüttenkunde und Chemischen Technologie an der Königlichen Berg-Akademie zu Clausthal.

Mit 533 Abbildungen.

Preis M. 16,—; in Leinwand gebunden M. 17,20.

Zeitschrift für praktische Geologie

mit besonderer Berücksichtigung der Lagerstättenkunde.

In Verbindung mit einer Reihe namhafter Fachmänner des In- und Auslandes herausgegeben von

Max Krahmann.

Erscheint in monatlichen Heften.

Preis für den Jahrgang M. 18,—.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ der

Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Herausgegeben von

Dr. Ferdinand Fischer.

Erscheint in halbmonatlichen Heften.

Preis für den Jahrgang von 24 Heften M. 20,—.

Bei direktem Bezuge oder durch den Buchhandel auch vierteljährliche Abonnements zum Preise von M. 5,—.

Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure.

Redakteur: **Th. Peters**, Direktor des Vereines.

Erscheint jeden Sonnabend.

Preis für den Jahrgang M. 32,—.

Ingenieur-Kalender.

Für Maschinen- und Hütten-Ingenieure

herausgegeben von

Th. Beckert, Hütteningenieur und Direktor der Rhein.-Westf. Hüttenschule in Bochum,

und

A. Polster, Direktor der Lausitzer Maschinenfabrik in Bautzen i. S.

In zwei Theilen. — I. Theil in Leder mit Klappe. — II. Theil (Beilage) geheftet.

Preis zusammen M. 3,—. Brieftaschen-Ausgabe mit Ledertaschen etc. Preis M. 4,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Digitized by Google

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Leitfaden zur Eisenhüttenkunde.

Ein Lehrbuch für den Unterricht an technischen Lehranstalten sowie für Meister und Unterbeamte auf Hüttenwerken.

Von

Th. Beckert,

Hütten-Ingenieur und Direktor der rhein.-westf. Hüttenschule zu Bochum.

Mit 155 in den Text gedruckten Holzschnitten und 3 lithogr. Tafeln.

Preis M. 9,—; geb. M. 10,—.

Die chemische Untersuchung des Eisens.

Eine vollständige Zusammenstellung der bekanntesten Untersuchungsmethoden

für

Eisen, Stahl, Roheisen, Eisenerz, Kalkstein, Schlacke, Thon, Kohle, Koks, Verbrennungs- u. Generatorgase.

Von

Andrew Alexander Blair.

Vervollständigte deutsche Bearbeitung von L. Rürup, Hütten-Ingenieur.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden M. 6,—.

Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse.

Nach eigenen Methoden.

Von

Dr. Alexander Classen.

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 43 Holzschnitten und 1 lith. Tafel.

In Leinwand geb. M. 6,—.

Die Aufbereitung der Erze.

Handbuch für ausübende und angehende Berg-Ingenieure

von

C. Linkenbach,

Ingenieur (Ems).

Mit 24 lithographirten Tafeln.

Geb. in Leinwand M. 24,—.

(Vergriffen — neue Auflage in Vorbereitung.)

Leitfaden zur Bergbaukunde.

Von

Dr. Albert Serlo,

Oberberghauptmann und Direktor der Abtheilung für Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen im Ministerium der öffentlichen Arbeiten.

Vierte verbesserte und bis auf die neueste Zeit ergänzte Auflage.

Mit 745 in den Text gedruckten Holzschnitten und 32 lithographirten Tafeln.

Zwei Bände.

Preis M. 30,—; geb. in 2 Leinwandbände M. 32,40; geb. in 2 Halblederbände M. 33,50.

Grundlagen der Koks-Chemie.

Von

Oscar Simmersbach,

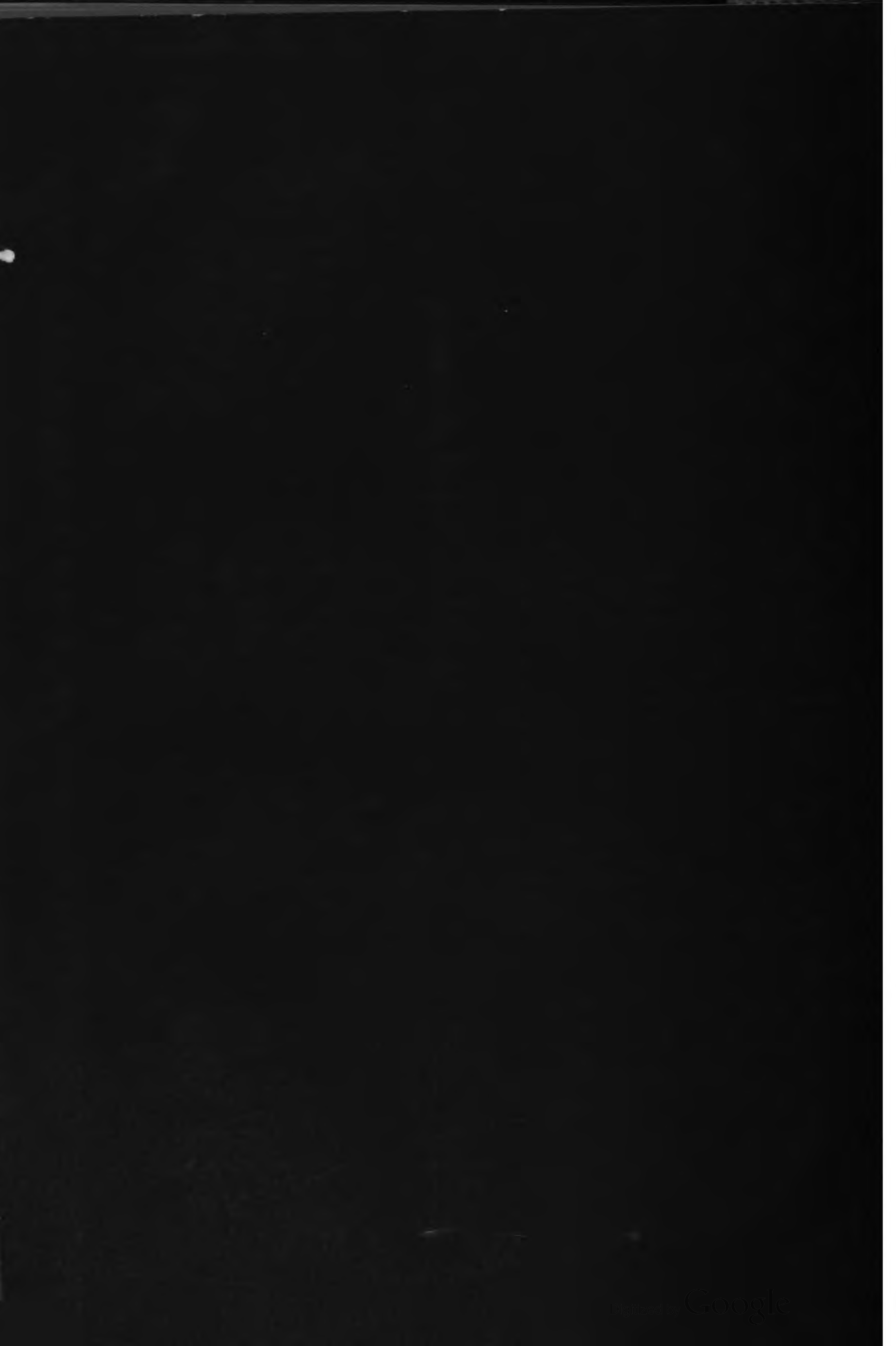
Hütteningenieur.

Preis M. 2,40.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Digitized by Google



YD 17273



Digitized by Google

